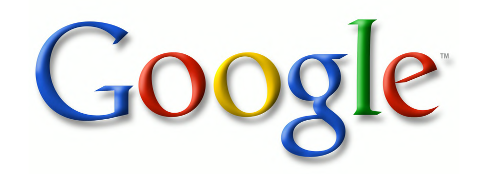



NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06910283 2







STATION DE CHIMIE VÉGÉTALE DE
(1883-1899)

CHIMIE VÉGÉT
ET AGRICOL

PAR

M. BERTHELOT

SÉNATEUR, SECRÉTAIRE PERPÉTUEL DE L'ACADÉMIE DE
PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE

TOME TROISIÈME

RECHERCHES SPÉCIALES SUR LA VÉG
ÉLÉMENTS — AZOTATES — ACIDES
SUCRES — COMPOSÉS OXYDABLES-OXYDAN

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS
120, Boulevard Saint-Germain

LIBRAIRIE GAU
55, Quai des Gra

1899

CHIMIE VÉGÉTALE

ET AGRICOLE

ŒUVRES DE M. BERTHELOT

OUVRAGES GÉNÉRAUX

La Synthèse chimique. 8e édition, 1897. In-8. Chez Félix Alcan.

Essai de Mécanique chimique. 1879. 2 forts volumes in-8. Chez Dunod.

Sur la force des matières explosives d'après la thermochimie. 3e édition, 1883. 2 volumes in-8. Chez Gauthier-Villars.

Thermochimie : Données et lois numériques. 1897. 2 vol. in-8. Chez Gauthier-Villars.

Traité élémentaire de Chimie organique, en commun avec M. Jungfleisch. 4e édition, 1898-1899. 2 volumes in-8. Chez Dunod.

Traité pratique de calorimétrie chimique. In-18, 1893. Chez Gauthier-Villars et Masson.

Chaleur animale : Principes chimiques de la production de la chaleur chez les êtres vivants. In-18, 1899. Chez Gauthier-Villars et Masson.

Les Origines de l'Alchimie. 1885. In-8. Chez Steinheil.

Collection des anciens Alchimistes grecs, texte et traduction, avec la collaboration de M. Ch.-Em. Ruelle. 1887-1888. 3 volumes in-4. Chez Steinheil.

Introduction à l'étude de la Chimie des anciens et du moyen âge. 1889. In-4. Chez Steinheil.

La Révolution chimique : Lavoisier. 1890. In-8. Chez Félix Alcan.

Histoire des Sciences : La Chimie au moyen âge. 3 volumes in-4, 1893. *Transmission de la science antique. L'Alchimie syriaque. L'Alchimie arabe.* Chez Leroux.

Science et Philosophie. 1886. In-8. Chez Calmann Lévy.

Science et Morale. In-8, 1897. Chez Calmann Lévy.

Renan et Berthelot : Correspondance. In-8, 1898. Chez Calmann Lévy.

LEÇONS PROFESSÉES AU COLLÈGE DE FRANCE

Leçons sur les méthodes générales de Synthèse en Chimie organique, professées en 1864. In-8. Chez Gauthier-Villars.

Leçons sur la Thermochimie, professées en 1865, publiées dans la *Revue des Cours scientifiques*. Chez Germer-Baillière.

Même sujet, en 1880. *Revue scientifique*. Chez Germer-Baillière.

Leçons sur la Synthèse organique et la Thermochimie, professées en 1881-1882. *Revue scientifique*. Chez Germer-Baillière.

OUVRAGES ÉPUISÉS

Chimie organique fondée sur la Synthèse, 1860. 2 forts volumes in-8. Chez Mallet-Bachelier.

Leçons sur les principes sucrés, professées devant la Société chimique de Paris en 1862. In-8. Chez Hachette.

Leçons sur l'Isomérie, professées devant la Société chimique de Paris en 1863. In-8. Chez Hachette.

3591-98. — Corbeil. Imprimerie Éd. Crété.

STATION DE CHIMIE VÉGÉTALE DE MEUDON
(1883-1899)

CHIMIE VÉGÉTALE ET AGRICOLE

PAR

M. BERTHELOT

SÉNATEUR, SECRÉTAIRE PERPÉTUEL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE

TOME TROISIÈME

RECHERCHES SPÉCIALES SUR LA VÉGÉTATION

ÉLÉMENTS — AZOTATES — ACIDES
SUCRES — COMPOSES OXYDABLES-OXYDANTS

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS
120, Boulevard Saint-Germain

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS
55, Quai des Grands-Augustins

1899

TABLE DES DIVISIONS

DU TOME III

RECHERCHES SPÉCIALES SUR LA VÉGÉTATION

LIVRE I

Les éléments non métalliques dans les végétaux.

LIVRE II

Sur l'existence et sur la formation des azotates dans les végétaux.

LIVRE III

Études relatives aux acides oxalique, carbonique et aux sucres.

LIVRE IV

Propriétés oxydantes de divers principes oxydables.

CHIMIE VÉGÉTALE ET AGRICOLE

STATION DE CHIMIE VÉGÉTALE DE MEUDON

1883-1899

INTRODUCTION

Ce volume renferme des études spéciales sur la végétation, études qui concernent les éléments et les principes immédiats, envisagés tant au point de vue de leur fixation, ou de leur formation, que de leur état dans les plantes, et de quelques-unes de leurs réactions essentielles.

Il est partagé en quatre livres ou parties distinctes.

Le livre I est consacré aux *métalloïdes*, c'est-à-dire aux éléments non métalliques, éléments de première importance en agriculture, tels que le phosphore, le soufre, le silicium ; on y joindra un métal, l'aluminium. A chacun de ces éléments un chapitre est consacré. Le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote des plantes ayant été l'objet des études des volumes précédents, on aura ainsi sous les yeux un ensemble systématique de recherches sur les éléments non métalliques de la vie des plantes.

Le livre II traite des *azotates* et de leur présence et formation dans les végétaux. Cette question intéresse non seulement la science pure, mais aussi ses applications. On sait, en effet, le rôle que les azotates jouent comme engrais en agriculture. On connaît aussi, à un point de vue bien différent, leur importance dans la défense nationale, comme matières premières de la fabrication de la poudre et des matières explosives nitrées.

Plusieurs espèces de plantes ont été examinées et analysées, dans toutes leurs parties, pendant toutes les phases de leur évolution depuis l'ensemencement jusqu'à la reproduction des graines. Nous en avons déterminé simultanément la composition générale et la richesse en azotates. Nos expériences, appuyées sur plusieurs milliers d'analyses, tendent à établir l'existence, au moins dans certaines plantes, d'une nouvelle fonction végétale, donnant lieu à la formation des azotates au sein de tissus végétaux spéciaux et pendant une période déterminée de la végétation.

Le livre II est partagé en sept chapitres, savoir :

Dans le chapitre I, j'expose les *méthodes d'analyse* que j'ai suivies.

Dans le chapitre II, j'établis par des expériences la *présence universelle des azotates* dans le règne végétal.

Le chapitre III est consacré au *dosage des azotates* dans les différentes parties de la plante et aux différentes périodes de la végétation, spécialement chez les Amarantacées.

Dans le chapitre IV, je recherche les *conditions d'origine et de formation des azotates* chez les végétaux, et j'expose les conclusions de cette longue étude.

Le chapitre V traite de l'*absorption des matières salines* par les végétaux.

Le chapitre VI examine la *transformation des azotates dans le sol*, en composés organiques azotés.

Enfin dans le chapitre VII, je résume les conditions sous lesquelles l'*acide azotique* peut prendre naissance *aux dépens des éléments de l'air*.

Le livre III comprend certaines *études relatives à la production de l'acide oxalique, et de l'acide carbonique dans les plantes, à l'histoire chimique des sucres*, et à quelques autres questions.

Le chapitre I est consacré à des recherches *sur l'acide oxalique* dans les végétaux.

Dans les chapitres II et III, j'examine les *carbonates dans les plantes vivantes.*

L'*émission de l'acide carbonique* et l'*absorption de l'oxygène par les feuilles* détachées des plantes sont analysées, par une méthode nouvelle, dans les chapitres III et IV ;

Les chapitres V et VI traitent de la *décomposition chimique des sucres* par voie humide, sous l'influence des acides, avec production d'acide carbonique ;

Le chapitre VII étudie l'*acide lévulique*, et les transformations des sucres ;

Le chapitre VIII présente divers *faits relatifs à l'histoire chimique des sucres ;*

Dans le chapitre IX, on parle du *sucre* résultant de l'hydratation du *glycogène hépatique* ;

Le chapitre X montre la *formation de l'alcool* au moyen du sucre *par électrolyse.*

Le chapitre XI décrit une *fermentation spéciale du sang.*

Enfin le chapitre XII présente quelques faits relatifs à l'*analyse des corps gras*, et à leur *hydratation par le suc pancréatique.*

Le livre IV renferme un certain nombre d'observations et d'expériences relatives à une question d'une grande importance : il s'agit de certains *composés organiques définis oxydants-oxydables*, c'est-à-dire aptes à fixer l'oxygène libre, et à le céder ensuite à des composés oxydables, en se régénérant eux-mêmes, c'est-à-dire agissant en apparence par leur seule présence. Tels sont l'éther ordinaire, l'essence de térébenthine, l'hémoglobine, l'acide oléique, divers carbures pyrogénés, etc. Ces propriétés paraissent de nature à jeter quelque lumière sur le mode d'action des ferments oxydants, de l'ordre du fer-

ment acétique, connu depuis si longtemps, et de l'ordre des levures et des oxydases, objets d'études toutes récentes du plus haut intérêt. Elles montrent en effet comment peuvent être oxydés une multitude de corps organiques, que l'oxygène ordinaire n'attaque pas d'une façon directe.

Le chapitre I expose à cet égard quelques *notions générales.*

Le chapitre II est consacré au *peroxyde d'éthyle.*

Le chapitre III traite des propriétés oxydantes de l'*essence de térébenthine.*

Le chapitre IV signale spécialement l'*oxydation de l'acide malique* sous l'influence de cette essence.

Le chapitre V roule sur les *propriétés oxydantes des carbures pyrogénes.*

Dans le chapitre VI, je rapporte certaines observations faites sur les *transformations séculaires des corps gras naturels*, contenus dans des vases antiques, et je termine par quelques conclusions qui se dégagent des faits observés, et qui rapprochent les phénomènes de transformations indéfinies des principes des êtres vivants, provoquées par une petite quantité de matière, de phénomènes semblables et mieux connus, observés en chimie minérale.

LIVRE I

LES ÉLÉMENTS NON MÉTALLIQUES DANS LES VÉGÉTAUX

CHAPITRE PREMIER

SUR LA PRÉSENCE ET SUR LE ROLE DU SOUFRE DANS LES VÉGÉTAUX (1).

Le soufre est un élément essentiel des plantes. Non seulement il concourt à la formation de certaines essences caractéristiques, telles que les essences d'ail et de moutarde ; mais il joue un rôle dans la constitution des principes albuminoïdes des animaux et dans celle de divers composés très répandus dans les céréales et même dans tous les végétaux, comme l'atteste la présence universelle du soufre à dose notable parmi leurs éléments. Il fait également partie du terreau et de la terre végétale, substances dérivées de la décomposition des végétaux eux-mêmes. Malgré cette diffusion du soufre au sein des règnes organiques, sa statique chimique dans la nutrition des êtres animés est encore très obscure, et l'on ne sait pas bien comment il s'y transforme et s'y répartit. Il tire assurément son origine du sulfate de chaux, dans le règne minéral, ainsi que des composés organiques sulfurés conte-

(1) En collaboration avec M. André, 1892.

nus dans la terre végétale : ce sont là les générateurs de principes fort divers, résultant des transformations du soufre dans les tissus des plantes vivantes. C'est cette étude que nous avons entreprise : elle est longue et difficile, et nous nous proposons de faire connaître les résultats obtenus pendant la campagne de culture de 1890.

Nos études ont porté sur les plantes suivantes : ***Sinapis alba*** et ***nigra***, ***Camelina sativa***, ***Allium cepa***, ***Lupinus albus***, ***Urtica dioica***, ***Tropeolum majus***, ***Avena sativa*** ; plantes choisies dans des familles différentes et intéressantes, tant au point de vue de la marche générale de la végétation, de la physiologie des plantes et de la production spéciale des principes sulfurés, qu'à celui de la production agricole.

Nous avons suivi la végétation de ces espèces, pendant ses différentes époques, depuis la graine et la germination, jusqu'à la floraison et à la fructification : et cela en dosant le soufre sous ses trois formes de sulfates actuels et de composés sulfurés, ces derniers étant distingués dans certains cas en composés fixes et composés volatils. Nous avons poussé cette étude pour deux espèces, la ***Sinapis alba*** et la ***Sinapis nigra***, jusqu'à l'analyse des parties principales de la plante, telles que racines, tiges, feuilles et inflorescences.

La marche de ces études a été la même que nous avons suivie dans nos recherches sur la marche générale de la végétation chez les Amarantes, recherches exposées dans le tome II du présent ouvrage.

Les procédés de dosage du soufre seront décrits en détail dans le tome IV. Bornons-nous à les signaler brièvement.

1° On dessèche la plante fraîchement tirée de terre, au bain-marie, dans un courant d'air sec, que l'on dirige à mesure sur une colonne de carbonate de soude anhydre, chauffée au rouge sombre (sans fusion), afin de retenir le

soufre des composés volatils. On en complète ensuite l'oxydation au moyen de l'oxygène libre, puis on dose les sulfates dans le contenu du tube : on en déduit le poids du soufre des composés précédents.

2° D'autre part, sur un échantillon spécial, on dose le *soufre des sulfates* préexistants, en traitant l'échantillon par l'acide chlorhydrique dilué, filtrant et précipitant par le chlorure de baryum. Le sulfate de baryte ainsi obtenu est souvent un peu teinté par des matières humiques. On le fait bouillir pendant un instant avec de l'acide azotique pour le décolorer, avant de le calciner et de le peser.

L'action des acides, tels que l'acide chlorhydrique, est indispensable pour effectuer le dosage du soufre des sulfates. Ce dosage, au contraire, ne peut pas être exécuté avec certitude par l'action de la potasse dissoute, à froid ou à chaud ; cette base étant supposée capable de transformer le sulfate de chaux insoluble en sulfate de potasse soluble, contenu dans les plantes ou dans la terre. D'après nos essais, en employant la potasse dissoute, on est exposé à laisser dans les produits végétaux et dans la terre une portion des sulfates à l'état insoluble.

Quand au dosage des sulfates qui restent après incinération, il n'offre évidemment aucune relation certaine avec celui des sulfates préexistant dans la plante ; une partie du soufre organique pouvant être oxydée au cours de l'opération, tandis qu'une partie du soufre des sulfates peut au contraire, dans certains cas, être réduite à l'état de sulfure, ou d'acide sulfureux.

Ce procédé ne fournit pas davantage le poids du soufre total, celui-ci étant perdu en grande partie, sous forme de composés volatils, pendant l'incinération. Un tel genre de dosage n'est donc susceptible que de donner lieu à des conclusions douteuses ou erronées.

3° Enfin le *soufre total* est dosé par la méthode que voici : on introduit la plante sèche, coupée en morceaux et pesée, dans une nacelle, que l'on glisse à l'extrémité d'un long tube, et on la distille dans un courant d'air, en dirigeant les vapeurs sur une colonne de carbonate de soude chauffée au rouge sombre. On peroxyde à la fin le résidu de la plante, ainsi que le carbonate de soude chargé de composés sulfurés, au moyen de l'oxygène pur, agissant au rouge sombre, de façon à amener tout le soufre à l'état de sulfate : on dose ensuite ce dernier.

Lorsqu'il n'y a pas de composé sulfuré volatil, on peut se borner à mêler la plante sèche avec plusieurs fois son poids d'azotate de potasse et à projeter le mélange dans un creuset de porcelaine chauffé au rouge : les résultats concordent avec les précédents, comme nous l'avons vérifié.

En faisant agir la potasse étendue, à froid et mieux à chaud, par voie de digestion pendant vingt-quatre heures, sur la matière végétale ; puis en filtrant, ajoutant à la liqueur un excès notable d'acide azotique et faisant bouillir, on change en sulfate la majeure partie du soufre organique, ainsi qu'il résulte des analyses que nous avons faites sur la *Sinapis nigra*. Toutefois ce procédé ne saurait être recommandé, parce qu'une portion de soufre organique subsiste souvent sous d'autres formes, comme nous l'avons observé sur les feuilles, en particulier ; il est aussi mis en défaut, parce qu'une fraction du soufre des sulfates demeure au sein de la matière insoluble dans la potasse.

Il nous a paru utile de faire connaître ces dernières observations ; mais sans entrer dans plus de détails, en raison de leur caractère négatif. Les seules méthodes certaines pour doser le soufre organique sont celles que nous venons de définir.

Voici des tableaux d'expériences qui mettent en évidence nos résultats.

I. — *Sinapis alba.*

1. 100 graines sèches pèsent 0gr,53 ; par conséquent, une graine séchée à 110° pèse : 0gr,0053.

Elle renferme les 4,03 centièmes de son poids d'azote.

Les analyses ont été faites sur un lot de 10 grammes de graines, et l'on a rapporté les chiffres obtenus à une seule graine, comme terme de comparaison. On a semé le 15 avril 1890.

Composition d'une graine.

Soufre total		Soufre des sulfates		Soufre des composés organiques fixes,	Rapport :
en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.	en centièmes.	$\frac{\text{Soufre total} - \text{Soufre des sulfates}}{\text{Soufre total.}} \times 100$
gr.		gr.			
0,0000204	0,385	0,0000049	0,094	0,291	75,6

2. 12 mai. Jeune plante. En moyenne, un pied pèse, humide : 0gr,3480 ; sec : 0gr,0486.

On a opéré sur un lot de 300 pieds, pesant 104gr,40 et on a divisé les résultats par le nombre de pieds. L'analyse a donné :

Composition d'un pied.

Soufre total.		Soufre des sulfates		Soufre des composés volatils,	Soufre des composés organiques fixes.	Rapport :
en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.	en centièmes.	en centièmes.	$\frac{\text{S.total} - \text{S.sulfates}}{\text{S. total}} \times 100$
gr.		gr.				
0,0004	0,906	0,0003	0,651	0,056	0,209	34,6

D'après ces chiffres, la plante s'est enrichie en soufre, nécessairement emprunté au sol.

Le soufre des sulfates s'est accru à la fois comme dose absolue et comme dose relative ; ce qui paraît indiquer qu'il a été entièrement tiré du sol et n'a pas eu le temps d'être réduit entièrement dans la plante.

Le soufre des composés organiques fixes s'est accru en poids absolu ; mais la proportion centésimale en est plus faible que dans la graine.

3. 27 mai, avant la floraison.

La plante avait pris un développement assez considérable, pour que l'on ait pu la séparer en ses portions fondamentales : racine, tige et feuilles.

On a opéré sur un lot de 179 pieds simultanément, et on a divisé par 179 les résultats, de façon à les rapporter à un pied moyen. Voici les chiffres :

	Pied humide.	Pied sec.	En cent. (sec).
	gr.	gr.	
Racines................	0,1413	0,0293	11,37
Tiges..................	1,2089	0,1259	48,86
Feuilles................	0,5061	0,1025	39,77
Plante totale.......	1,8563	0,2577	100,00

Voici maintenant les dosages de soufre :

	Soufre total		Soufre des sulfates		Soufre des composés volatils,	Soufre des composés organiques fixes,	
	en poids.	en centièmes.	en poids	en centièmes.	en centièmes.	en centièmes.	$\frac{\text{S.tot.} - \text{S.sulf.}}{\text{S. total}} \times 100$
	gr.		gr.				
Racines..	0,0003	0,990	0,00009	0,334	»	0,656	66,2
Tiges....	0,0013	1,042	0,0012	0,998	0,044	nul	4,2
Feuilles..	0,0009	0,902	0,0008	0,783	0,047	0,072	13,2
Plante totale....	0,0025	0,97	0,00209	0,81	0,04	0,12	16,4

Le soufre augmente rapidement, et cet accroissement a

lieu à la fois pour les diverses formes des composés sulfurés.

Le soufre des composés organiques ne forme que le sixième du soufre total. Toutefois, sa répartition donne lieu à une remarque très essentielle. En effet, contrairement à ce que l'on aurait pu supposer *a priori*, le rapport du soufre du sulfate au soufre organique est minimum dans les racines, maximum dans la tige, et il décroît dans les feuilles. Ceci semble indiquer que le soufre est absorbé par les racines, sous une forme en majeure partie autre que sous celle de sulfates. Il serait donc emprunté à ces composés organiques sulfurés, que la terre renferme en proportion notable, d'après nos analyses. Il s'oxyderait ensuite dans les tiges, qui joueraient le rôle d'organes oxydants, précisément comme nous l'avons observé dans la formation des azotates (ce Volume, livre II). Puis les sulfates éprouveraient une réduction inverse, quoique partielle, dans les feuilles : résultat conforme à l'opinion qui envisage les feuilles comme des organes réducteurs.

Voyons maintenant à la période de la floraison.

4. 7 juin. Début de la floraison. Résultats obtenus avec un lot de 64 plantes. On a divisé les chiffres observés par le nombre de pieds.

Les analyses ont été faites d'ailleurs sur une fraction connue de chaque échantillon, prélevée après dessiccation.

	Un pied humide.	Sec.	En centièmes (sec).
	gr.	gr.	
Racines..........	0,8078	0,2122	11,28
Tiges..................	6,5968	0,8081	42,98
Feuilles...	3,9984	0,7057	37,54
Inflorescences....... ...	0,7765	0,1540	8,20
Plante totale.......	12,1785	1,8800	100,00

Voici les dosages du soufre :

	Soufre total		Soufre des sulfates		Soufre des composés volatils.	Soufre des composés organiques fixes,	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.	en centièmes.	en centièmes.	$\frac{\text{S.tot.}-\text{S.sulf.}}{\text{S. total}} \times 100$
	gr.		gr.				
Racines..	0,00058	0,276	0,00058	0,276	nul	nul	0,0
Tiges....	0,0044	0,553	0,0042	0,521	nul	0,032	5,8
Feuilles..	0,0053	0,760	0,00525	0,759	0,007	nul	0,1
Infloresc.	0,0018	1,200	0,0014	0,922	0,032	0,246	23,1
Plante totale....	0,01208	0,604	0,01143	0,511	0,005	0,093	15,4

Le poids du soufre dans un pied de plante est 6 fois aussi considérable que lors de la période précédente.

La proportion relative des sulfates aux autres composés sulfurés a peu varié.

Le soufre des composés volatils existe surtout dans les inflorescences, comme on pouvait s'y attendre.

Ce qui est le plus remarquable, c'est que les racines, les feuilles, et même la tige, ne contiennent pour ainsi dire plus de soufre organique, mais seulement des sulfates.

Le soufre organique, tant fixe que volatil, est surtout concentré dans les inflorescences; ce qui peut s'expliquer de deux manières :

Ou bien les racines, dans cette période, n'absorbent plus que des sulfates aux dépens du sol, les composés organiques qu'elles avaient pris d'abord ayant émigré vers les inflorescences;

Ou bien les principes pris au sol sont oxydés à mesure dans les racines et dans les tiges et ils y régénèrent des sulfates. Les inflorescences seules demeureraient le siège d'actions réductrices.

5. 24 juin. Fin de la floraison.

Les résultats de cette fois ont été obtenus avec 15 pieds.

Les chiffres ci-dessous représentent les moyennes pour un pied.

	Un pied humide.	Sec.	En centièmes sec.
	gr.	gr.	
Racines..................	4,350	1,413	9,97
Tiges....................	25,760	6,219	43,86
Feuilles..................	13,54	3,032	21,38
Inflorescences............	15,72	3,515	24,79
Plante totale.........	59,37	14,179	100,00

Voici les dosages du soufre :

	Soufre total		Soufre des sulfates		Soufre des composés volatils,	Soufre des composés organiques fixes,	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.	en centièmes.	en centièmes.	$\frac{\text{S.tot.}-\text{S.sulf.}}{\text{S. total}} \times 100$
	gr.		gr.				
Racines..	0,0022	0,172	0,0015	0,107	nul	0,055	33,9
Tiges....	0,0343	0,552	0,0144	0,232	nul	0,320	57,9
Feuilles..	0,0245	0,810	0,0221	0,732	nul	0,078	9,6
Infloresc.	0,0234	0,667	0 0165	0,470	0,0012	0,197	29,5
Plante totale ...	0,0844	0,595	0,0545	0,383	0,0003	0,212	35,6

Mêmes observations que ci-dessus pour le soufre total. Le soufre des composés fixes est minimum dans les racines et les feuilles; mais il a paru dans les tiges en proportion considérable. Il demeure notable dans les inflorescences.

6. 25 juillet. Fructification. On opère sur 22 pieds. Les chiffres représentent la moyenne pour un pied.

	Un pied humide.	Sec.	En centièmes, sec.
	gr.	gr.	
Racines............	1,70	0,715	5,71
Tiges....................	13,04	4,309	34,44
Feuilles...........	2,61	0,878	7,02
Inflorescences	22,27	6,609	52,83
Plante totale.........	39,62	12,511	100,00

Voici les dosages du soufre :

	Soufre total		Soufre des sulfates		Soufre des composés organiques fixes,	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.	en centièmes.	$\frac{\text{S.total.—S.sulfates}}{\text{S. total}} \times 100$
	gr.		gr.			
Racines..	0,0012	0,173	0,0007	0,099	0,074	42,8
Tiges....	0,0118	0,274	0,0110	0,255	0,019	6,9
Feuilles..	0,0090	1,026	0,0089	1,021	0,005	0,4
Infloresc.	0,0421	0,638	0,0326	0,495	0,143	22,4
Plante totale ...	0,0641	0,512	0,0532	0,425	0,087	17,0

Les composés organiques sulfurés commencent à s'accumuler dans la racine, se rapprochant ainsi de l'état initial. Ils sont faibles dans la tige, presque nuls dans les feuilles, notables dans les inflorescences.

D'après ces chiffres :

1° La plante s'enrichit sans cesse en soufre, jusqu'à la floraison ; la proportion relative de cet élément étant d'ailleurs plus forte d'un tiers environ pendant la première période de la végétation.

2° Le soufre à l'état des composés organiques atteint un maximum pendant la floraison, puis il décroît. Les choses se passent comme si les sulfates empruntés au sol étaient réduits au début, puis régénérés, après la floraison, par suite d'une oxydation interne. Toutefois, ceci suppose que le soufre est emprunté entièrement au sol sous forme de sulfates; tandis qu'une partie pourrait bien être empruntée directement aux composés organiques sulfurés, que le sol contient en abondance.

3° Ce qui vient à l'appui de la dernière opinion, c'est que le soufre organique se trouve en grande quantité dans les racines, sauf au début de la floraison. Vers la fin de la floraison, il abonde à la fois dans les racines et dans les tiges.

Dans l'*Urtica dioica*, en juillet (*voir* plus loin), il n'y avait également que des sulfates dans la tige; tandis que les racines et les feuilles contenaient du soufre organique, à dose à peu près égale.

Dans la *Sinapis alba*, le soufre organique est resté faible dans les feuilles à partir de la floraison; mais au contraire très notable dans les inflorescences, pendant la fructification, aussi bien que pendant la floraison.

Le soufre contenu dans les composés volatils est toujours très faible et ne se manifeste que jusqu'à la floraison complète. Toutefois cette dose faible, constatée au moment de l'analyse, pourrait fort bien répondre à une élimination notable en totalité, attendu qu'elle se poursuit chaque jour, avec le cours du temps.

Ces résultats montrent la signification des tableaux précédents; mais ils réclament de nouvelles études, avant qu'il soit permis de les généraliser.

II. — *Sinapis nigra.*

1. Graine.

Une graine pèse, en moyenne :

	gr.
Humide	0,00208
Sèche	0,00191

Elle renferme :

	gr.	En centièmes.
Azote	0,0000825	4,32
Soufre total	0,0000824	0,432
Soufre des sulfates	0,0000651	0,341
Soufre organique	0,0000173	0,091

Ce dernier forme les 21 centièmes du soufre total.

On sème le 16 juin 1891.

2. 6 juillet. On opère sur un lot de 50 pieds.

	gr.
Un pied humide pèse................	1,986 (moyenne)
Un pied sec pèse.....................	0,166

Il renferme, en centièmes : 4,55 d'azote.

Voici le dosage du soufre :

	Soufre total		S. des sulfates		Soufre des composés organiq.	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.	en centièmes.	$\frac{\text{S.tot.—S.sulf.}}{\text{S. total}} \times 100$
	gr.		gr.			
Pour un pied sec.	0,0013	0,780	0,0010	0,607	0,073	2,21

Le soufre organique forme environ le cinquième du soufre total, comme dans la graine.

3. 16 juillet.

La plante s'est développée rapidement. On a obtenu, pour le poids moyen d'un pied :

	Un pied humide.	Sec.	En centièmes, sec.
	gr.	gr.	
Racines..................	0,41	0,103	13,10
Tiges	4,14	0,401	51,02
Feuilles..................	2,10	0,282	35,88
	6,65	0,786	100,00

Voici les dosages du soufre et de l'azote :

	Soufre total		Soufre des sulfates		Soufre organique, en centièmes.	$\frac{\text{S. total} - \text{S. sulfates}}{\text{S. total}} \times 100$.	Azote	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.			en poids.	en centièmes.
	gr.		gr.				gr.	
Racines............	0,00028	0,272	0,00019	0,190	0,082	30,1	0,00106	1,03
Tiges	0,00227	0,568	0,00155	0,388	0,180	31,7	0,0092	2,30
Feuilles...........	0,00360	1,278	0,00217	0,770	0,508	39,7	0,0144	5,19
Plante totale...	0,00615	0,788	0,00291	0,501	0,287	36,4	0,02466	3,23

Le soufre organique forme environ le tiers du soufre total. Il est à peu près le même dans les racines et dans la tige ; maximum dans les feuilles, lesquelles jouent le rôle d'organes réducteurs. Ce sont d'ailleurs les feuilles qui renferment le maximum d'azote, c'est-à-dire de composés albuminoïdes, siège principal de l'activité organique.

3. 24 juillet. Commencement de la floraison.

	Un pied humide.	Sec.	En centièmes, sec.
	gr.	gr.	
Racines......	0,795	0,267	13,18
Tiges..................	5,845	1,039	51,31
Feuilles	2,860	0,387	19,11
Fleurs......	1,835	0,332	16,40
Plante totale	11,335	2,025	100,00

	Soufre total		Soufre des sulfates		Soufre organique,	$\frac{\text{S.total—S.sulfates}}{\text{S. total}} \times 100.$	Azote	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.	en centièmes.		en poids.	en centièmes.
	gr.		gr.				gr.	
Racines	0,00033	0,126	0,00020	0,078	0,048	38,0	0,0018	0,68
Tiges	0,00401	0,086	0,00286	0,276	0,110	28,5	0,0129	1,25
Feuilles	0,00522	1,408	0,00352	0,910	0,498	35,3	0,0159	4,11
Fleurs	0,00244	0,736	0,00113	0,341	0,395	53,6	0,0170	5,13
Plante totale	0,01222	0,603	0,00771	0,380	0,223	36,9	0,0476	2,35

Le soufre organique représente à peu près la même dose relative que dans la période précédente, quoique son poids absolu se soit accru. Le maximum est dans les fleurs; le minimum dans la tige. L'azote est aussi maximum dans les fleurs. Mais, tandis que la dose relative du soufre organique est à peu près la même dans les racines et dans les feuilles, la dose de l'azote est six fois aussi considérable dans ces dernières : ce qui montre qu'il n'y a point corrélation entre l'azote et le soufre dans la ***Sinapis nigra***, contrairement à ce que la composition de l'essence de moutarde (éther allylsulfocyanique) aurait pu faire supposer.

4. 13 août 1891. Pleine fructification.

	Un pied humide.	Sec.	En centièmes, sec.
	gr.	gr.	
Racines	0,63	0,268	9,89
Tiges	4,48	1,348	49,75
Feuilles	0,466	0,138	5,10
Fruits	9,580	0,955	35,26
Plante totale	9,116	2,709	100,00

	Soufre total		Soufre des sulfates		Soufre organique, en centièmes.	$\frac{\text{S.total}-\text{S.sulfates}}{\text{S. total}} \times 100.$	Azote	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.			en poids.	en centièmes.
	gr.		gr.				gr.	
Racines..	0,00028	0,106	0,00012	0,048	0,058	54,7	0,009	0,37
Tiges......	0,00434	0,322	0,00293	0,218	0,104	32,3	0,0070	0,52
Feuilles........... .	0,00182	1,326	0,00131	0,954	0,372	28,0	0,0044	3,18
Fruits...............	0,00714	0,748	0,00439	0,460	0,288	38,5	0,020	2,10
Plante totale....	0,01358	0,501	0,00875	0,322	0,179	35,7	0,0404	1,50

La répartition du soufre organique tend à devenir uniforme ; quoique, par une anomalie singulière, il soit maximum relativement dans les racines. Les doses absolues les plus fortes sont dans les feuilles et dans les fruits.

Les autres plantes ont été étudiées d'une façon moins complète que les *Sinapis alba* et *nigra*. Cependant les résultats obtenus méritent attention.

III. — *Urtica dioica.*

Nous avions choisi cette espèce au début de nos recherches, à cause du fait bien connu de son développement dans un sol riche en sulfate de chaux. Mais l'irrégularité et la petitesse des inflorescences n'ont pas permis d'en pousser plus loin l'étude.

Juillet 1889.

	Un pied humide.	Sec.	En centièmes, sec.
	gr.	gr.	
Racines	81,5	19,35	41,04
Tiges	58,0	10,05	21,31
Feuilles	66,5	17,75	37,65
Plante totale	206,0	47,15	100,00

Dosage du soufre.

	Soufre total		Soufre des sulfates		Soufre des composés organiques fixes,	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.	en centièmes.	$\frac{\text{S.tot.}-\text{S.sulf.}}{\text{S. total}} \times 100.$
	gr.		gr.			
Racines	0,0195	0,1011	0,0173	0,0895	0,0116	11,4
Tiges	0,0286	0,285	0,0287	0,286	0,0	0
Feuilles	0,0781	0,440	0,0678	0,382	0,058	13,1
Plante totale	0,1262	0,268	0,1138	0,241	0,017	10,0

Les sulfates prédominent. Mais ici encore la tige ne contient que du soufre complètement oxydé : la racine et surtout la tige renfermaient des composés organiques sulfurés.

Le rôle oxydant de la tige est de nouveau manifesté.

IV. — *Camelina sativa.*

1. 100 graines sèches pèsent $0^{gr},074$. Dosage de l'azote : 3,58 centièmes.

1 graine.	Soufre total en poids.	Soufre total en centièmes.	S. des sulfates en poids.	S. des sulfates en centièmes.	S. organique fixe, en centièmes.	$\frac{\text{S. total} - \text{S. sulfates}}{\text{S. total}} \times 100.$
$0^{gr},00074$	$0^{gr},00000167$	0,226	$0^{gr},00000054$	0,73	0,153	67,7

Cette graine est très riche en soufre organique. On l'a semée à la fin d'avril 1890.

---

1 pied humide.	1 pied sec.	Soufre total en poids.	Soufre total en centièmes.	S. des sulfates en poids.	S. des sulfates en centièmes.	S. volatil en centièmes.	S. organique des composés fixes, en centièmes.	$\frac{\text{S. total} - \text{S. sulfates}}{\text{S. total}} \times 100.$
2. 28 mai 1890. Hauteur : 15cm. — On a opéré sur 70 pieds. Moyenne pour 1 pied.								
$0^{gr},5943$	$0^{gr},0985$	$0^{gr},0007$	0,797	$0^{gr},0003$	0,330	0,089	0,378	58,5
3. 10 juin : on a opéré sur 32 pieds, avant la floraison. Moyenne pour 1 pied.								
$3^{gr},9843$	$0^{gr},5745$	$0^{gr},0022$	0,395	$0^{gr},0020$	0,351	0,016	0,028	11,2
4. 21 juin, pleine floraison : 10 pieds. Moyenne.								
$10^{gr},97$	$2^{gr},170$	$0^{gr},0064$	0,296	$0^{gr},0043$	0,201	0,008	0,087	32,0
5. 5 juillet, fin de la floraison : 12 pieds. Moyenne.								
$49^{gr},33$	$8^{gr},904$	$0^{gr},0154$	0,174	$0^{gr},0138$	0,156	»	0,018	10,4
6. 28 juillet, fructification : 12 pieds. Moyenne.								
$54^{gr},58$	$25^{gr},417$	$0^{gr},0443$	0,174	$0^{gr},0366$	0,144	»	0,030	17,4

Le soufre organique décroît d'abord rapidement comme dose relative, tout en croissant en poids absolu pendant toute la durée de la végétation.

Il y a un maximum de soufre organique au moment de la floraison ; puis un minimum relatif; le soufre organique se relevant vers l'époque de la fructification, conformément à ce que la composition de la graine permettait de prévoir.

V. — *Allium cepa.*

On a semé le 8 avril 1890.

Époque.	Nombre de pieds ou de graines.	Poids d'un individu humide.	Poids d'un individu sec.	Azote en centièmes.	Soufre total en poids.	Soufre total en centièmes.	Soufre des sulfates en poids.	Soufre des sulfates en centièmes.	Soufre volatil, en centièmes.	Soufre organ. fixe, en centièmes.	$\frac{\text{S. total} - \text{S. sulfates}}{\text{S. total}} \times 100$.
		gr.	gr.		gr.		gr.				
	100	»	0,339	2,3	0,00000035	0,1034	0,0000003047	0,089	»	0,014	13,9
1. 21 mai.	55	0,989	0,0926	»	0,0008	0,093	0,0004	0,046	»	0,047	51,0
2. 16 juin.	20	6,805	0,5893	»	0,0037	0,630	0,0033	0,570	0,014	0,05	9,8
3. 18 juill.	10	24,90	2,278	»	0,0040	0,179	0,0031	0,139	»	0,040	22,5
4. 22 août.	6	58,5	5,85	1,00	0,0093	0,159	0,0087	0,150	»	0,009	5,9
5. 23 sept.	7	63,28	7,00	1,22	0,0138	0,198	0,0136	0,195	»	0,003	1,8

Le soufre organique croît en poids absolu ; son poids relatif est maximum au commencement. Puis il diminue, pour remonter ensuite ; enfin il s'abaisse définitivement, jusqu'à devenir presque nul. Mais une portion a été perdue pendant la fin de la végétation, surtout sous la forme d'essences sulfurées volatiles, incessamment émises dans l'atmosphère.

VI. — *Tropæolum majus.*

Cette plante, de même que la précédente, émet une essence sulfurée volatile. On a semé fin d'avril 1890.

Nombre de pieds ou graines.	Poids d'un individu		Azote en centièmes.	Soufre total		Soufre des sulfates		Soufre volatil, en centièmes.	S. organique fixe, en centièmes.	$\frac{\text{S.total} - \text{S.sulfates}}{\text{S.total}} \times 100.$
	humide.	sec.		en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.			
1. Fin avril (graines).										
100	»	$0^{gr},130$	1,61	$0^{gr},000521$	0,402	$0^{gr},000223$	0,172	»	0,330	57,1
2. 28 mai. Hauteur, 20^{cm}. Pas de fleurs.										
26	$3^{gr},196$	$0^{gr},433$	»	$0^{gr},0052$	1,207	$0^{gr},0029$	0,672	0,140	0,395	44,3
3. 12 juin. Avant floraison.										
10	$19^{gr},86$	$2^{gr},572$	»	$0^{gr},0153$	0,599	$0^{gr},0140$	0,547	0,045	0,007	8,7
4. 26 juin. Début de la floraison.										
8	$60^{gr},625$	$7^{gr},159$	»	»	»	$0^{gr},0372$	0,520	»	»	»
5. 28 juillet. Floraison complète.										
10	200^{gr}	$22^{gr},52$	»	$0^{gr},0938$	0,417	$0^{gr},0853$	0,379	»	0,038	9,0
6. 21 août. Fructification.										
5	$244^{gr},6$	$25^{gr},585$	1,08	$0^{gr},1136$	0,454	$0^{gr},1128$	0,441	»	0,013	2,9

Dans cette plante, la proportion relative du soufre organique va sans cesse en diminuant, de façon qu'elle ne contienne plus guère que des sulfates au moment de la fructification. Mais ce phénomène, de même que dans le cas de l'*Allium cepa*, paraît corrélatif avec l'élimination des essences sulfurées volatiles.

VII. — *Lupinus albus.*

On a semé le 1er mai 1890.

Nombre de pieds ou graines.	Poids d'un individu		Azote en centièmes.	Soufre total		Soufre des sulfates		S. organique fixe, en centièmes.	$\frac{\text{S. total} - \text{S. sulfates}}{\text{S. total}} \times 100$.
	humide.	sec.		en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.		
				1. 1er mai 1890 (graines).					
100	»	0gr,439	5,14	0gr,153	0,00067	0gr,00063	0,143	0,010	6,7
				2. 21 mai. Hauteur, 15cm.					
29	2gr,91	0gr,438	»	0gr,0023	0,531	0gr,0013	0,313	0,218	41,1
				3. 16 juin. Hauteur, 40cm.					
20	14gr,67	2gr,227	»	0gr,0056	0,252	0gr,0042	0,189	0,063	24,9
				4. 26 juin. Début de la floraison.					
10	38gr,50	6gr,294	»	»	»	0gr,0205	0,327	»	»
				5. 28 juillet. Commencement de la fructification.					
12	108gr,930	20gr,704	1,07	0gr,0344	0,1665	0gr,0218	0,151	0,0155	9,5
				6. 21 août, Fructification.					
5	311gr,80	53gr,94	0,75	0gr,0860	0,1596	0gr,0852	0,158	0,0016	1,0
				7. 23 septembre. Jaunit. Commencement de dessiccation.					
6	472gr,50	101gr,35	0,80	0gr,1719	0,1726	0gr,1601	0,158	0,0146	8,4

Le soufre organique croît d'abord en valeur relative, aux débuts de la végétation ; puis il diminue pendant a floraison et la fructification.

Les sulfates croissent sans cesse en valeur absolue.

VIII. — *Avena sativa.*

On a planté fin de mars 1890.

On sait que la graine renferme une essence ou huile sulfurée spéciale.

Nombre de pieds ou graines.	Poids d'un individu		Azote en centièmes.	Soufre total		Soufre des sulfates		S. organique fixe, en centièmes.	$\frac{\text{S. total} - \text{S. sulfates}}{\text{S. total}} \times 100$.
	humide.	sec.		en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.		
				1. Fin de mars.					
100	»	0gr,0261	1,42	0gr,000013	0,049	0gr,00000073	0,000300	0,000287	99,4
				2. 20 mai. Épis non apparents.					
40	3gr,30	0gr,618	»	0gr,0028	0,463	0gr,0015	0,242	0,221	47,7
				3. 19 juin. Hauteur : 80cm à 90cm. Avant les épis.					
12	9gr,817	2gr,291	»	0gr,0041	0,180	0gr,0040	0,1774	0,0026	1,4
				4. 3 juillet. Commencement de maturation.					
20	13gr,150	3gr,421	»	0gr,0030	0,090	0gr,0028	0,083	0,007	8,4
				5. 28 juillet. Maturité.					
30	7gr,83	3gr,691	0,490	0gr,0036	0,0982	0gr,0035	0,0966	0,0016	1,4

Le soufre organique passe par des phases analogues aux plantes précédentes, surtout de celles qui émettent des principes sulfurés.

Les sulfates subsistent presque seuls à la fin dans la plante totale ; le soufre organique se concentrant dans la graine.

Résumons brièvement les résultats obtenus avec les plantes autres que les *Sinapis alba* et *nigra* :

1° La répartition du soufre dans la graine, sous les deux formes organique et minérale, est très variable avec les espèces. Ainsi, dans l'*Avena sativa*, presque tout le soufre est à l'état organique, sauf une trace de sulfate ; tandis que, dans le Lupin blanc, il n'y a que 6,7 centièmes de soufre organique sur le soufre total.

2° L'existence d'un maximum de soufre organique au moment de la floraison, observée dans la *Sinapis alba* (35,6 centièmes, puis 17 à la fin).

A été constatée également dans le *Camelina sativa* (32 centièmes, puis 17 à la fin) ;

Dans le *Tropæolum majus* (9 centièmes, puis 2,9 à la fin) ;

Dans l'*Allium cepa* (22,5 centièmes, puis 1,8 à la fin) ;

Dans l'*Avena sativa* (8,3 centièmes, puis 1,4 à la fin) ;

Dans le *Lupinus albus* (9,5 centièmes, puis 1,0 à la fin).

Ce phénomène paraît donc offrir une certaine généralité : l'appauvrissement final de la plante en soufre organique paraissant dû à la fois à l'élimination d'une partie de celui-ci sous forme de composés volatils (*Allium cepa*, *Tropæolum*) et à la réoxydation accomplie pendant la période de fructification.

Enfin dans certains cas, comme celui de l'*Avena sativa*, le soufre organique se concentre dans la graine.

Ces faits montrent quels rôles importants et variés le soufre joue dans les végétaux ; et ils ouvrent à cet égard une nouvelle voie de recherches aux physiologistes.

CHAPITRE II

SUR LE PHOSPHORE ET L'ACIDE PHOSPHORIQUE DANS LA VÉGÉTATION (1).

En poursuivant nos études sur le rôle et la répartition des éléments dans les végétaux, nous avons été conduits à étudier de plus près diverses questions relatives au phosphore et à la potasse, contenus au sein des plantes développées dans des sols différents : les uns exposés à l'air libre, les autres abrités simplement contre la pluie, d'autres imprégnés avec des solutions de sels de potasse, tels que l'acétate, le sulfate, le chlorure, l'azotate. Parmi les résultats observés, nous allons en signaler quelques-uns, relatifs au phosphore en particulier. Les analyses résumées ici seront rapportées au phosphore, et on l'évaluera comme acide phosphorique pour se conformer aux usages reçus. Mais, en réalité, il s'agit de composés complexes, dérivés principalement de cet acide et susceptibles de le régénérer, soit par la réaction de l'oxygène combinée avec celle des alcalis, soit même par une action très prolongée de l'acide azotique bouillant.

Voici les résultats généraux de l'étude exécutée sur l'Amarante queue-de-renard, *Amarantus caudatus*. Nous avons choisi ce végétal de préférence, en raison des études antérieures et méthodiques auxquelles nous l'avons

(1) En collaboration avec M. André.

soumis depuis plusieurs années. (Voir le premier volume).

Nous avons trouvé que la plante commence par emprunter du phosphore au sol, et cet élément croît en proportion absolue jusque vers l'époque de la floraison. A ce moment, la fixation du phosphore s'est arrêtée, bien que la plante ait continué à croître en poids absolu, et bien que sa richesse en potasse et autres composés minéraux ait augmenté continuellement, en même temps que celle des composés organiques.

Si la floraison se termine nettement, le phosphore demeure ainsi stationnaire en poids absolu. Il en résulte que sa proportion relative doit décroître. En effet, on sait que le poids absolu de la plante augmente sans cesse : par suite, le rapport entre le phosphore et la potasse tend à diminuer avec le cours de la végétation.

Ajoutons enfin que les analyses accusent une tendance à l'accumulation du phosphore dans les inflorescences, lesquelles jouent un rôle prépondérant dans les Amarantes.

Voilà les faits observés. Mais s'il s'agissait d'une plante telle que la floraison se continuât de rameau en rameau pendant une partie de la saison, les résultats pourraient, on le comprend, être tout différents ; attendu que la cause physiologique qui détermine l'emprunt du phosphore à la terre continuerait d'agir.

C'est pourquoi nous croyons nécessaire de dire que nous donnons nos résultats surtout comme observés sur l'espèce ci-dessus et sur des échantillons comparables entre eux, développés dans un même pot, parallèlement, et dans des conditions où la floraison a commencé et s'est terminée nettement. Mais il ne faudrait pas comparer des pieds demeurés chétifs jusqu'à la fin, soit à des pieds vigoureux développés plus vite, soit à des pieds où la floraison se serait

produite peu à peu et se serait poursuivie pendant le cours de la végétation.

Exposons maintenant les résultats numériques de nos expériences.

I. — Pot n°7. — *Amarante queue-de-renard.*

Le pot contenait 45kg,5 de terre supposée sèche. Au début il y avait 7kg,81 d'eau ; à la fin, 3kg,27 d'eau. Ce pot était déposé dans une prairie et abrité contre la pluie, sous un châssis disposé à 1 mètre plus haut, lequel laissait l'air circuler librement. Le pot a reçu 7 à 8 litres d'eau d'arrosage (eau distillée), pendant la durée de l'expérience.

La terre employée renfermait au début :

Phosphore...........................	29,2

équivalant à

Acide phosphorique ($P^2O^5 = 142$).......	66gr,8

Elle contenait d'ailleurs :

Potasse ($K^2O = 94,2$)..................	405,9
Azote organique.........................	76,023
Azote nitrique..........................	0,087

1. Le 31 mai 1887, on a repiqué dans ce pot 15 pieds d'Amarante queue-de-renard, pesant :

A l'état humide, 25gr,4 ; à l'état sec, 2gr,6924 ;

Ce qui fait :

Pour chaque pied humide, 1gr,693 :

C'est-à-dire, sec, 0gr,1795.

Chaque pied moyen contenait

Phosphore...........................	0gr,0032

équivalant à

Acide phosphorique.................. 0gr,0073

Soit : phosphore, 1,74 pour 100.

Et potasse......... .... 0gr,0057

Soit : potasse, 3,2 pour 100.

La dose d'azote était voisine de 2,3 pour 100.

2. Le 5 juillet, la floraison n'a pas encore eu lieu et les plantes, comme il arrive d'ordinaire au début pour les Amarantes repiquées, ne sont pas très développées. Cependant, d'après l'analyse faite sur 5 pieds :

Le poids moyen d'un pied s'élevait, à l'état humide, à 12gr,6 ;

A l'état sec, à 3gr,605 :

C'est-à-dire qu'il était devenu 20 fois aussi considérable.

En même temps l'acide phosphorique, obtenu par l'analyse finale, s'est élevé à 0gr,0615 ;

Ce qui fait par pied

Phosphore.......................... 0gr,0265

C'est-à-dire

Phosphore pour 100..................... 0,73

La dose de l'azote était voisine de 2 pour 100.

Et la potasse pesait 0gr,0715 ; ce qui répond à 2 pour 100.

Le phosphore et la potasse empruntés au sol se sont donc accrus moitié moins vite que la masse des tissus hydrocarbonés de la plante, dont les matériaux paraissent puisés surtout dans l'atmosphère.

3. Le 2 août, les pieds sont en fleurs, sans que leur poids

se soit beaucoup accru. En effet, d'après l'analyse faite sur 5 pieds :

Le poids moyen d'un pied est, à l'état humide; 14gr,68;

A l'état sec, 4gr,14.

L'acide phosphorique total s'élève à 0gr,0652 ;

C'est-à-dire le phosphore à 0gr,0281 :

Soit : phosphore, 0,067 pour 100 ;

La potasse totale à 0gr,166 ;

Soit : potasse, 4 pour 100.

On voit que, sous l'influence de la floraison, il y a eu un appel de la potasse du sol, appel qui en a plus que doublé la proportion dans la plante ; tandis que le phosphore est demeuré sensiblement le même.

La répartition du phosphore entre les diverses parties de la plante est indiquée dans le tableau ci-dessous. On y a joint les mêmes chiffres évalués en acide phosphorique, comme termes de comparaisons.

Parties de la plante.	Poids.		Phosphore. Poids		PO^5. Poids	
	humide.	sec.	absolu.	relatif.	absolu.	relatif.
	gr.	gr.	gr.		gr.	
Racines........	0,98	0,36	0,0006	0,17	0,0014	0,40
Tiges..........	4,58	1,22	0,0076	0,62	0,0173	1,42
Feuilles...... .	3,66	1,02	0,0076	0,74	0,0173	1,70
Inflorescence...	5,46	1,54	0,0127	0,82	0,0291	1,89
	14,68	4,14	0,0285	0,69	0,0652	1,57

Ainsi le phosphore, à ce moment, existe surtout dans les fleurs et dans les inflorescences; sa présence étant sans doute corrélative de celle des principes immédiats, qui sont développés sous l'influence des fonctions génératrices. On sait en effet que les principes phosphorés abondent dans le pollen, dans les ovules et dans l'embryon, chez les plantes ; de même que dans l'œuf, dans la semence et dans le système nerveux des animaux.

La question de la répartition du phosphore dans les plantes a d'ailleurs été traitée déjà par I. Pierre, Correnwinder, Garreau, etc., dont les observations s'accordent en partie avec les nôtres, avec certaines divergences tenant à la nature des espèces. Nous ne croyons pas utile de discuter ce sujet plus en détail, pour le moment.

4. Le 20 septembre, la végétation se termine et les pieds restants, ayant perdu leur vitalité, commencent à se dessécher.

D'après l'analyse, un pied moyen pèse alors, à l'état humide : $22^{gr},58$;

A l'état sec : $8^{gr},36$.

Ce dernier poids avait donc seulement doublé depuis la floraison.

L'acide phosphorique total s'élevait à $0^{gr},0645$;

C'est-à-dire le phosphore, par pied, à $0^{gr},0262$;

Soit : phosphore, 0,33 pour 100 ;

Et la potasse à $0^{gr},0251$; c'est-à-dire : potasse, 3 pour 100.

La potasse avait donc continué à s'accroître : un peu moins vite cependant que les tissus ligneux et la masse du végétal. Mais le phosphore était demeuré presque le même, et l'azote (environ 1 pour 100) avait également peu varié.

Ainsi, dans cette expérience, le phosphore emprunté au sol l'a été presque entièrement pendant la période qui a précédé la floraison ; la proportion de cet élément demeurant à peu près constante pendant le reste de la vie du végétal annuel. Peut-être sa variation eût-elle été plus considérable dans une végétation très active, où la formation des parties vertes se fût poursuivie avec plus d'intensité ; mais la signification des observations actuelles n'en est pas moins très caractérisée. On va la retrouver d'ailleurs dans deux autres séries d'observations.

Mais résumons d'abord dans un tableau les chiffres précédents, pour un pied moyen :

Époques.	Poids de la plante humide.	Poids de la plante sèche.	Phosphore. Poids absolu.	Phosphore. Poids relatif.
	gr.	gr.	gr.	gr.
1. 31 mai	1,693	0,1797	0,0032	1,7
2. 4 juillet	12,6	3,605	0,0265	0,73
3. 2 août (flor.)	14,68	4,14	0,0285	0,67
4. 30 septembre	22,58	8,36	0,0262	0,33

	Potasse, KO. Poids absolu.	Potasse, KO. Poids relatif.	Azote. Poids absolu.	Azote. Poids relatif.
	gr.		gr.	
1	0,0057	3,2	0,0041	2,3
2	0,071	2,0	»	»
3	0,166	4,0	0,091	2,2
4	0,251	3,0	0,103	1,2

Voici le détail de la répartition du phosphore, au 30 septembre. On y a joint les mêmes chiffres, évalués en acide phosphorique.

Parties de la plante.	Poids humide.	Poids sec.	P. Poids absolu.	P. Poids relatif.	PO^5. Poids absolu.	PO^5. Poids relatif.
	gr.	gr.	gr.		gr.	
Racines	1,40	0,56	0,0016	0,36	0,0036	0,82
Tiges	5,56	1,24	0,0017	0,11	0,0038	0,25
Feuilles	4,56	1,12	0,0014	0,11	0,0032	0,25
Inflorescence	11,06	5,12	0,0229	0,45	0,0539	1,05
Somme	22,58	8,36	0,0276	0,34	0,0645	0,77

II. — Pot n° 8. — *Abrité.*

Terre (sèche), $45^{kg},5$. Eau, au début, $7^{kg},81$; à la fin, $7^{kg},68$. La terre avait été épuisée d'azotates au début, par des lessivages. On lui a fourni 7 à 8 litres d'eau d'arrosage (eau distillée). Le phosphore, l'azote, la potasse, au début, sont les mêmes que dans le pot n° 7, tant pour la terre que pour la plante.

Donnons les résultats des analyses, rapportées à un pied moyen, aux mêmes époques que pour le pot précédent :

Époques.	Poids de la plante. humide.	sèche.
	gr.	gr.
1. 31 mai	1,693	0,1795
2. 5 juillet (avant floraison)	11,40	2,469
3. 2 août (floraison)	19,68	5,000
4. 20 septembre	29,36	7,90

	Phosphore. Poids absolu.	relatif.	Potasse (K^2O). Poids absolu.	relatif.	Azote. Poids absolu.	relatif.
	gr.		gr.		gr.	
1	0,0032	1,74	0,0057	3,2	0,0041	2,3
2	0,0438	1,77	0,0681	1,77	0,0495	2,0
3	0,0447	0,88	2,1832	3,66	0,110	2,2
4	0,0482	0,61	0,2180	2,76	»	1,0 env.

La marche de l'azote est à peu près la même que celle du phosphore : l'azote variant de 2,3 centièmes à 1 centième environ pendant le cours de la végétation, On voit en outre que, dans cette plante annuelle, le poids absolu du phosphore ne le cède guère que d'un tiers au poids absolu de l'azote. Ces deux principes sont donc corrélatifs; en raison sans doute du rôle qu'ils jouent dans la formation des parties nouvelles (frondaison et floraison). Boussingault et Corenwinder ont déjà signalé cette corrélation.

La répartition du phosphore entre les différentes parties de la plante, dans cette expérience, est indiquée par le tableau suivant :

Parties de la plante.	Poids humide. 2 août.	20 sept.	Poids sec. 2 août.	20 sept.
	gr.	gr.	gr.	gr.
Racines	1,56	1,12	0,46	0,30
Tiges	7,62	8,32	1,74	1,88
Feuilles	5,88	6,16	1,48	1,32
Inflorescence	4,62	13,76	1,32	4,40
Total	19,68	29,36	5,00	7,90

Parties de la plante.	Phosphore — Poids absolu.		Poids relatif.	
	2 août.	20 sept.	2 août.	20 sept.
	gr.	gr.		
Racines	0,0080	0,0023	1,72	0,78
Tiges	0,0126	0,0132	0,72	0,70
Feuilles	0,0122	0,0098	0,78	0,73
Inflorescences	0,0130	0,0230	0,98	0,53
Total	0,0458	0,0483	0,91	0,62

ou bien, en d'autres termes :

Parties de la plante.	P^2O^5 — Poids absolu.		Poids relatif.	
	2 août.	20 sept.	2 août.	20 sept.
	gr.	gr.		
Racines	0,0182	0,00540	3,95	1,80
Tiges	0,0288	0,03036	1,65	1,61
Feuilles	0,0279	0,02238	1,88	1,69
Inflorescence	0,0297	0,05420	2,25	1,23
Total	0,1046	0,11234	2,09	1,42

On ne saurait regarder le phosphore comme constant, pas plus que ne l'est l'azote dans nos expériences déjà publiées; on voit en effet que le phosphore a crû au début, en même temps que la plante, jusqu'à l'époque de sa floraison; puis il est demeuré presque stationnaire, pendant les périodes ultérieures de la végétation.

Les variations de la potasse ont suivi d'ailleurs une marche toute différente; car ce composant s'est accru sans cesse, en même temps que la plante elle-même.

Quant aux variations du poids de l'azote, corrélatives de celui des albuminoïdes, elles n'ont pas été déterminées directement dans toutes les expériences actuelles; mais les chiffres manquants peuvent être calculés d'après nos autres expériences. Or, d'après ces mesures, le poids absolu des albuminoïdes croît d'abord rapidement, jusque vers le début de la floraison, de même que le poids des principes phos-

phorés. Cet accroissement des albuminoïdes dans la plante se poursuit ensuite, mais en se ralentissant de plus en plus; tandis que la prépondérance du ligneux s'accuse toujours davantage, à mesure que la plante annuelle marche vers le terme de son existence. Cette marche est analogue à celle des principes phosphorés, quoique moins nettement tranchée, quant à la distinction des périodes.

L'expérience suivante est encore plus frappante; attendu qu'elle a été exécutée en présence d'un sel de potasse, l'acétate, ajouté en proportion considérable à la terre. Cette addition a eu d'ailleurs pour effet d'altérer la composition du sol, qui s'est chargé de matières brunes et humiques, en raison de l'influence alcaline exercée par les produits de transformation de l'acétate de potasse. Aussi le développement de la plante a-t-il été pénible aux débuts, la plupart des pieds repiqués ayant péri et la floraison ayant été retardée. Mais le développement final des pieds qui ont résisté a été plus considérable que dans les pots n° 7 et n° 8, contenant le sol normal.

Voici les faits.

III. — Pot n° 10. — *Abrité.*

Mêmes poids de la même terre et de l'eau qu'elle renfermait au début que pour le pot précédent. On a ajouté à cette terre 372gr,7 d'acétate de potasse (supposé sec).

On y a repiqué, le 31 mai, 15 pieds d'Amarante pyramidale, parmi lesquels trois seulement se sont développés.

Donnons les analyses, rapportées chacune à un pied :

Époques.	Poids de la plante humide.	Poids de la plante sèche.
	gr.	gr.
1. 31 mai	2,43	0,271
2. 15 juillet	24,8	3,8
3. 22 août (avant floraison)	129,0	18,95
4. 20 septembre (floraison).	186,1	40,4

	Phosphore. — Poids. absolu.	Phosphore. — Poids. relatif.	Potasse K^2O. — Poids. absolu.	Potasse K^2O. — Poids. relatif.
	gr.		gr.	
1	0,0053	2,0	0,0181	6,74
2	0,015	0,40	0,232	6,10
3	0,133	0,70	1,419	7,49
4	0,138	0,34	2,516	6,22

Tandis que la plante se chargeait de potasse, dans une proportion plus que double de celle absorbée par le végétal développé dans un sol ordinaire, au contraire, elle ne prenait pas plus de phosphore que dans le même sol. En effet, la proportion relative de cet élément était à peu près la même que dans le pot n° 7, aux périodes correspondantes de la végétation. Le phosphore est également demeuré presque stationnaire depuis la floraison.

Nous nous proposons de rechercher dans la saison prochaine jusqu'à quel point ces résultats peuvent être généralisés et étendus à d'autres espèces.

Mais nous croyons utile de faire ressortir dès à présent cette conclusion : que l'addition au sol des engrais phosphorés, et même, dans une certaine mesure, des engrais azotés, à partir de la floraison normale, semble inutile, ou tout au moins peu fructueuse; tandis que l'addition des engrais potassiques peut continuer à rendre des services jusque vers la fin de la végétation. Il en est ainsi parce que la potasse continue à être absorbée et à intervenir, tant que

la formation des principes ligneux se poursuit, c'est-à-dire même pendant la période de fructification. Ajoutons encore que les engrais phosphorés n'agissent sur la végétation de l'année que par leur portion immédiatement soluble et assimilable avant la floraison ; l'effet de la portion de ces engrais lentement attaquable par les agents terrestres et atmosphériques paraissant ajourné à la récolte de l'année suivante.

CHAPITRE III

SUR LA SILICE DANS LES VÉGÉTAUX (1)

L'étude des éléments chimiques dans les plantes et celle de leur répartition aux diverses périodes de la végétation et dans les différentes portions des êtres vivants nous ont conduits à examiner la silice sous les mêmes points de vue que nous avons traités pour l'azote, l'ammoniaque et les azotates, pour le phosphore et les phosphates, pour le soufre et les sulfates, pour les alcalis, potasse, soude, chaux, magnésie, pour les acides oxalique et carbonique, etc.

Le rôle de la silice dans les plantes, et spécialement dans les graminées, soulève un certain nombre de problèmes intéressants, les uns d'ordre physiologique, les autres d'ordre pratique. En effet, la silice concourt à former la charpente solide des végétaux, et l'on s'est demandé si elle n'aurait pas une certaine part dans la constitution du blé et dans la répartition de ses substances nutritives.

Le mode même d'introduction de la silice au sein de l'organisation des plantes réclame éclaircissement; car la silice est naturellement insoluble et elle se trouve, dans la terre végétale, en majeure partie sous la forme de silicates, dérivés de la décomposition des roches primitives par les agents atmosphériques et insolubles dans l'eau, voire même inattaquables par les acides.

(1) En collaboration avec M. André (1892).

Nous avons cherché à éclaircir quelques-unes de ces questions, en suivant la même méthode que dans nos travaux sur les autres éléments chimiques : la similitude de méthode permettant des comparaisons plus claires et plus certaines.

En conséquence, nous avons déterminé les proportions relatives et absolues de silice, dans la graine et dans le sol, où nous voulions la cultiver. Puis nous avons fait le même dosage dans la plante, aux périodes successives de sa végétation, depuis la germination jusqu'à la fructification ; c'est-à-dire depuis la graine initiale jusqu'à la graine reproduite, en examinant séparément chacune des parties essentielles de la plante : racine, tige, feuilles, inflorescence, etc.

Nous avons opéré sur le blé, en raison de son importance et de l'existence bien connue de la silice dans cette plante.

La variété employée était le blé de mars.

Le dosage même de la silice a été exécuté sous quatre formes :

1° Silice soluble dans l'eau pure ;

2° Silice soluble dans la potasse étendue à froid ;

3° Silice soluble dans la potasse étendue, à chaud ;

4° Silice totale.

Ces conditions diverses étaient susceptibles de donner quelque idée de l'assimilabilité relative de la silice absorbée par les végétaux.

Nous réservons pour le moment la question de savoir si la silice est absorbée pure, ou bien à l'état de silicates solubles, ou bien encore à l'état de combinaison avec des principes carbonés.

MÉTHODE D'ANALYSE

Les procédés expérimentaux sont faciles à concevoir. En voici le résumé.

Les résultats ont été rapportés à la matière séchée à 110°, un échantillon étant prélevé pour cette opération, au moment même où l'on procédait aux pesées, destinées aux autres dosages. Ce prélèvement doit être pratiqué avec beaucoup de soin, l'état hygrométrique des plantes variant rapidement. Disons d'abord que toutes les macérations et calcinations ont été faites *en excluant absolument les vases de verre et de porcelaine*, afin d'éviter toute introduction de silice par les vases.

A cet effet, on a opéré les digestions et macérations, réalisées toutes sur des masses considérables, dans de grandes *capsules de nickel*, fabriquées pour cet objet exprès.

Les calcinations et incinérations consécutives ont été exécutées toutes dans des capsules et creusets de platine, quand il s'agissait de liqueurs neutres, ou avec excès d'acide. Pour les liqueurs alcalines, on a opéré avec des creusets d'argent.

1° *Détermination de la silice soluble dans l'eau pure.*

La matière primitive, sans aucune dessiccation à l'étuve, est divisée mécaniquement, en opérant sur 50 à 100 grammes en général, et on la broie avec de l'eau pure ; par exemple avec 500 grammes de ce liquide.

On laisse macérer pendant douze heures à froid. On exprime dans un linge, puis on filtre et on lessive, avec des quantités d'eau ménagées.

On évapore le tout, d'abord à feu nu, puis au bain-marie.

Le résidu sec est incinéré avec précaution, puis repris par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant.

La portion qui demeure ainsi insoluble est de la silice. On la recueille sur un filtre, on incinère et l'on pèse.

Comme contrôle, on reprend le produit incinéré par le fluorure d'ammonium pur, additionné ensuite d'acide sulfurique : cette opération est destinée à isoler les alcalis retenus d'abord par la silice, s'il y a lieu. Puis l'on évapore à sec, avec un coup de feu final : ce qui laisse comme résidu les sulfates alcalins, s'il y en avait.

En fait, ce contrôle a été exécuté sur la silice provenant des quatre procédés de dosage signalés en ce moment, et il a montré que cette silice était pure ; sauf la silice totale de la plante, qui retenait des traces presque insensibles d'alcalis.

2° *Détermination de la silice soluble dans les alcalis étendus, à froid.*

On a procédé exactement comme ci-dessus ; avec cette différence que l'on a employé, au lieu d'eau pure, de la potasse au dixième. La liqueur obtenue a été naturellement plus colorée.

On a filtré, puis lavé par décantation, avec de l'eau pure et froide, jusqu'à absence de réaction alcaline. Le reste de l'opération a été conduit comme plus haut.

3° *Détermination de la silice soluble dans les alcalis étendus, à chaud.*

Mêmes opérations, à cela près que l'on a fait d'abord digérer la matière avec la potasse au dixième, dans une capsule de nickel, chauffée à l'aide d'un bain-marie bouillant, pendant deux heures.

4° *Détermination de la silice totale.*

Dans ce cas, on a incinéré avec précaution dans un creuset de platine 50 grammes de matière sèche ; puis on a repris par l'acide chlorhydrique étendu, etc.

L'incinération des diverses parties de la plante se fait sans difficulté. Celle des racines seule a donné lieu à une remarque. En effet, elle a laissé, en même temps que la cendre normale, un certain nombre de grains de sable quartzeux, provenant du sol, grains que les lavages et nettoyages extérieurs, faits à l'avance, n'avaient pas réussi à écarter complètement. En raison de cette circonstance, le dosage de la silice contenue dans les racines est exposé à fournir des résultats trop forts.

Voici les résultats observés.

I. — Terre de culture

C'est une terre argilo-siliceuse, analogue à celles de la station de Meudon, dont nous avons publié précédemment diverses analyses (cet ouvrage, t. I, p. 133, 174, 176). Le sol dans lequel ont été faites les cultures destinées aux déterminations consignées dans le présent Chapitre a fourni un échantillon moyen, préparé avec le sol pris jusqu'à une profondeur de 30 centimètres et prélevé en différentes places, puis ameubli, divisé, mélangé, etc.

Les dosages, rapportés à 1 kilogramme de matière séchée à 110°, ont fourni :

Azote (par la chaux sodée, en opérant dans une atmosphère d'hydrogène)	1,3812
Silice totale (dosée par fusion avec KHO)	824,9
Silice soluble dans l'eau tiède, après vingt-quatre heures de digestion	0,084

Silice soluble à froid dans KHO au $\frac{1}{10}$, après vingt-quatre heures de digestion	2,02
Silice soluble à une douce chaleur dans KHO au $\frac{1}{10}$, après vingt-quatre heures de digestion	7,35

Ces nombres montrent que, dans la terre mise en œuvre, la silice se trouvait presque entièrement à l'état de quartz et de silicates stables.

Présentons maintenant les résultats relatifs au végétal.

II. — Graines

200 grains pesaient	8gr,655
Après dessiccation à 100°	8gr,008

D'après la moyenne :

Un grain de blé, tel qu'il a été semé, pèse..... 0gr,0433

Ce grain, séché à 100°, se réduit à 0gr,04004 ; ce qui fait une perte de 7,5 centièmes d'eau.

Le grain contient :

Azote	0,00076	soit	1,9	cent. du grain sec.
Silice soluble dans l'eau	0,000003	»	0,0075	»
» » dans KHO froide	0,000033	»	0,081	»
» » » tiède	0,000033	»	0,081	»
» totale	0,000039	»	0,097	»

D'après ces nombres, la silice du grain s'y trouve presque en totalité à l'état de silice soluble dans les alcalis dilués et froids : près d'un dixième est même soluble dans l'eau pure. Ces résultats sont très dignes d'intérêt. Ajoutons que la proportion totale de la silice n'atteint pas un millième du poids du grain.

On a semé le 15 avril 1891.

III. — Début de la végétation (30 mai 1891).

On a opéré sur 50 pieds et l'on a pris la moyenne.

Poids de la plante.

		Humide.	Sec.	En centièmes (sec).
		gr.	gr.	
Un pied moyen	racines	1,68	0,529	24,7
	tiges et feuilles	9,50	1,615	75,3
		11,18	2,144	100,0

Les racines forment, à ce moment, le quart du poids total de la plante.

	En centièmes.	
	Eau.	Matière sèche.
Les racines renferment	68,5	31,5
La tige (et feuilles) renferme	83,0	17,0
La totalité de la plante	80,8	19,2

Azote.

Les dosages d'azote ont donné :

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante (sèche).	En centièmes de la plante totale (sèche).
	gr.		
Racines	0,0053	1,00	0,25
Tiges et feuilles	0,0549	3,40	2,56
Plante totale	0,0602	2,81	2,81

On voit que les racines ne contiennent qu'un onzième de l'azote total, lequel est à peu près concentré dans la tige.

Silice.

Voici maintenant les dosages de la silice, sous ses diverses formes :

1° *Silice soluble dans l'eau.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche. Poids relatif.
	gr.		
Racines	0,0006	0,13	0,03
Tiges et feuilles	0,0024	0,15	0,11
Plante totale	0,0030	0,14	0,14

2° *Silice soluble dans* KHO *froide.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche. Poids relatif.
	gr.		
Racines	0,0036	0,69	0,16
Tiges et feuilles	0,0298	1,85	1,34
Plante totale	0,0334	1,50	1,50

3° *La silice soluble dans la potasse tiède n'a pas été déterminée.*

4° *Silice totale.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche. Poids relatif.
	gr.		
Racines	0,1280	24,36	5,97
Tiges et feuilles	0,1096	6,79	5,11
Plante totale	0,2376	11,08	11,08

Ajoutons enfin que la silice totale formait

les [illegible] centièmes des cendres des racines;
les [illegible] centièmes des cendres des tiges et feuilles.

Le poids total de la silice est plus grand dans la racine; mais il est difficile d'être assuré de l'exclusion complète de la terre adhérente.

Au contraire, les doses relatives de silice soluble, soit dans l'eau, soit dans la potasse étendue, sont plus fortes

dans la tige (et les feuilles), à ce moment de la vie végétale.

La dose relative de la silice totale dans la tige (et les feuilles), dont elle forme la quinzième partie, mérite attention par sa valeur considérable, laquelle met en évidence l'importance physiologique de la silice dans la plante examinée.

Ce poids représente à peu près le tiers de celui des principes azotés contenus dans la tige (et feuilles), et il atteint dans la plante totale les deux tiers environ du poids de ces mêmes principes azotés. C'est le moment où la dose relative de la silice est maxima. Sa présence accuse une énergie singulière dans le pouvoir physico-chimique d'absorption de la racine pour la silice, à cette période de la végétation où les réactions des plantes sur les matières du sol sont particulièrement prononcées.

On remarquera encore que dans la tige (et les feuilles), c'est-à-dire dans une région où le mélange de particules empruntées au sol ne saurait être suspecté, il existe à ce moment près des trois quarts de la silice à l'état insoluble dans la potasse étendue. Cette silice n'existait dans la graine qu'en proportion presque insensible (0gr,00004) ; elle a nécessairement été amenée au sein de la tige à l'état soluble (silice ou silicates, composés minéraux ou organiques), puis elle a dû y redevenir insoluble, pendant le cours de la végétation.

IV. — Végétation plus avancée, avant la floraison (12 juin 1891).

Poids de la plante.

		Humide.	Sec.	En centièmes (sec).
		gr.	gr.	
Un pied moyen pèse.......	racines............	2,73	0,664	8,1
	tiges et feuilles....	37,6	7,514	91,9
		40,3	8,378	100,0

La prépondérance de la partie extérieure de la plante s'accuse de plus en plus; les racines ne forment plus que le douzième du poids total : ce dernier, rapporté à l'état sec, a quadruplé. La plante est d'ailleurs un peu moins riche en eau qu'au commencement.

	En centièmes.	
	Eau.	Matière sèche.
Les racines renferment	75,7	24,3
Les tiges et les feuilles renferment	80,0	20,0
La plante totale	72,1	27,9

Azote.

Les dosages d'azote ont donné :

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr.		
Racines	0,0051	0,77	0,06
Tiges et feuilles	0,1991	2,65	2,97
Plante totale	0,2042	2,43	2,43

Les tiges et feuilles contiennent presque tout l'azote.

Silice.

Voici les dosages de la silice :

1° *Silice soluble dans l'eau.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr.		
Racines	0,0001	0,02	0,001
Tiges et feuilles	0,0120	0,16	0,140
Plante totale	0,0121	0,14	0,141

2° *Silice soluble dans* KHO *froide*.

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr.		
Racines............	0,0145	2,19	0,17
Tiges et feuilles. ..	0,1818	2,42	2,17
Plante totale.....	0,1963	2,34	2,34

3° *Silice soluble dans* KHO *tiède*.

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr.		
Racines............	0,0184	2,78	0,22
Tiges et feuilles....	0,2186	2,91	2,60
Plante totale.....	0,2370	2,82	2,82

4° *Silice totale*.

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr.		
Racines............	0,1369	20,6	1,63
Tiges et feuilles....	0,2184	2,90	2,67
Plante totale.....	0,3555	4,30	4,30

Le poids de la plante a quadruplé dans l'espace de deux semaines, et cet accroissement a porté principalement sur la tige et les feuilles.

La tige est toujours beaucoup plus riche en azote, trois fois et demie environ, que la racine.

Le poids total de la silice s'est accru de moitié environ, beaucoup moins que celui de la plante, et sa répartition s'est beaucoup modifiée, la silice de la racine ayant à peine varié, tandis que sa dose a doublé dans la tige. En raison de ces faits, la silice totale ne forme plus qu'un vingt-troisième environ du poids de la plante, dont elle constituait précé-

demment le neuvième. La dose relative dans la tige est à peu près une fois et demie ce qu'elle est dans la racine; mais, circonstance remarquable, la silice contenue au sein de la tige pendant la période précédente, — à l'état insoluble dans les alcalis pour les trois quarts, — est redevenue soluble presque en totalité. Cette silice se dissout presque aussi facilement dans la potasse à froid qu'à chaud; la différence étant due sans doute à la difficulté de désagréger entièrement à froid les tissus végétaux.

D'après ces nombres, la silice contenue dans la tige (et dans les feuilles), à ce moment d'activité de la végétation, s'y trouve en majeure partie à l'état soluble dans les alcalis; contrairement à ce qui a été observé pendant la période de début.

Le poids de la silice totale et le poids de l'azote sont voisins dans la tige (et les feuilles); ce qui signifie que la silice forme à peu près le sixième du poids des principes azotés de la plante : l'accroissement de ceux-ci est donc devenu prédominant dans le cours de la période actuelle, et c'est sans doute en raison de cette circonstance que la silice a repris l'état soluble, probablement à l'état de composé organique complexe. Il y a là des phases et des variations très curieuses dans l'absorption de la silice et dans sa circulation à partir du sol et au sein des organes.

V. — Débuts de la floraison (30 juin 1891).

Poids de la plante.

		Humide.	Sec.	En centièmes (sec).
		gr.	gr.	
Un pied moyen pèse........	racines............	3,7	1,15	6,44
	tiges...............	51,5	11,30	63,26
	feuilles (1).........	13,0	3,03	16,98
	épis...............	9,2	2,38	13,82
	Plante totale.......	77,4	17,86	100,00

(1) Comprenant la partie engainante jusqu'à l'entrenœud.

	En centièmes.	
	Eau.	Matière sèche.
Les racines renferment	68,9	31,1
Tiges	78,1	21,9
Feuilles	76,7	23,3
Épis	74,1	25,9
Plante totale	76,9	23,1

Azote.

Le dosage de l'azote a donné :

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centiemes de la plante totale. sèche.
	gr.		
Racines	0,0063	0,54	0,03
Tiges	0,1141	1,01	0,64
Feuilles	0,0990	3,27	0,56
Épis	0,0345	1,45	0,19
Plante totale	0,2539	1,42	1,42

On remarquera que le poids de l'azote s'est accru d'un quart, du 12 au 30 juin, c'est-à-dire pendant la période qui précède la floraison. Pendant ce temps, le poids de la plante (sèche ou humide) a doublé.

Silice.

Les dosages de la silice ont fourni :

1° *Silice soluble dans l'eau.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr.		
Racines	0,0021	0,19	0,01
Tiges	0,0237	0,21	0,13
Feuilles	0,0181	0,60	0,10
Épis	0,0042	0,18	0,02
Plante totale	0,0481	0,26	0,26

2° *Silice soluble dans* KHO *froide.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr.		
Racines	0,0212	1,85	0,11
Tiges	0,1604	1,42	0,89
Feuilles	0,0848	2,80	0,47
Épis	0,0140	0,59	0,08
Plante totale	0,2804	1,55	1,55

3° *Silice soluble dans* KHO *tiède.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr.		
Racines	0,0301	3,62	0,17
Tiges	0,2034	1,80	1,14
Feuilles	0,1190	3,93	0,66
Épis	0,0240	1,01	0,13
Plante totale	0,3765	2,10	2,10

4° *Silice totale.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr.		
Racines	0,1132	9,85	0,63
Tiges	0,2452	9,17	1,37
Feuilles	0,1775	5,86	0,99
Épis	0,0240	1,01	0,13
Plante totale	0,5599	3,12	3,12

Ces résultats sont fort intéressants. On y voit d'abord que la silice totale a doublé pendant cette période : ce qui montre un nouvel emprunt de ce composant au sol.

La variation a été plus rapide que celle de l'azote : de telle sorte que la silice totale forme à ce moment près du tiers du poids des principes azotés, précisément comme pendant

la période initiale. Il y a donc eu dans l'absorption de l'azote une sorte de stage, suivi d'une période nouvelle d'activité. Ajoutons, en faisant abstraction de la racine, susceptible d'être souillée par la matière fixe du sol que le poids relatif de la silice totale est maximum dans les feuilles. Ce résultat a déjà été signalé par MM. Arendt et Knop (*Landw. Vers. Stationen*, II, 32).

On voit ensuite que la silice n'arrive à l'épi et ne s'y concentre qu'en quantité cinq fois plus petite.

Si nous envisageons spécialement la silice soluble dans les alcalis, elle forme les deux tiers de la silice totale dans la tige ; celle-ci contenant un tiers de la silice régénérée à l'état insoluble : résultat d'autant plus caractéristique que la silice contenue dans l'épi est entièrement soluble.

La feuille constitue donc un lieu spécial de concentration pour la silice, et spécialement pour la silice insoluble : circonstance liée avec son activité vitale, prépondérante à cette époque de la végétation et attestée par la prédominance des principes azotés dans les feuilles.

Notons encore que la silice soluble à ce moment est plus forte à la fois dans les racines, siège de l'absorption opérée aux dépens du sol, et dans la feuille, siège de sa concentration ; tandis que la silice est minimum dans la tige, lieu de son passage, et dans l'épi, terminus de la vie végétale.

Si l'on compare le poids de la silice à celui des principes azotés, on peut remarquer qu'elle en forme environ la treizième partie, au lieu d'en constituer la cinquième, comme précédemment. L'accroissement de la silice marche donc toujours plus lentement que celui des principes azotés, surtout pendant la période préparatoire de la reproduction de la plante.

VI. — Maturation des graines (23 juillet 1891).

Poids de la plante.

		Poids humide.	Poids sec.	En centièmes (sec).
		gr.	gr.	
Un pied moyen pèse	racines	3,70	1,80	5,58
	tiges	49,00	19,07	58,92
	feuilles	6,72	3,45	10,65
	épis	19,50	8,04	24,85
		78,92	32,36	100,00

	En centièmes. Eau.	Matière sèche.
La racine renferme	51,24	48,76
Tiges	61,10	38,90
Feuilles	48,70	51,30
Épis	58,80	41,20
Plante totale	59,10	41,00

Azote.

Dosage de l'azote :

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr.		
Racines	0,0077	0,43	0,02
Tiges	0,1258	0,66	0,38
Feuilles	0,0872	2,53	0,26
Épis	0,0795	0,99	5,24
Plante totale	0,3002	0,90	0,90

Le poids de la plante ayant encore doublé, ou à peu près, dans cette nouvelle période, le poids de l'azote s'est seulement accru d'un cinquième ; c'est d'ailleurs là un phénomène assez général dans la végétation.

Silice.

Dosage de la silice :

1° *Silice soluble dans l'eau.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr.		
Racines	0,0005	0,03	0,001
Tiges	0,0076	0,04	0,020
Feuilles	0,0131	0,38	0,040
Épis	0,0040	0,05	0,010
Plante totale	0,0252	0,071	0,071

2° *Silice soluble dans* KHO *froide.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr.		
Racines	0,0442	2,46	0,13
Tiges	0,4347	2,28	1,34
Feuilles	0,1404	4,07	0,43
Épis	0,1632	2,03	0,50
Plante totale	0,7825	2,40	2,40

3° *Silice soluble dans* KHO *tiède.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr.		
Racines	0,0558	3,10	0,17
Tiges	0,4405	2,31	1,36
Feuilles	0,1956	5,67	0,60
Épis	0,1567	1,95	0,48
Plante totale	0,8486	2,61	2,61

4° *Silice totale.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr.		
Racines	0,1603	8,91	0,49
Tiges	0,4443	2,33	1,37
Feuilles	0,3049	8,84	0,94
Épis	0,2444	3,04	0,75
Plante totale	1,1539	3,55	3,55

La silice totale a doublé pendant la période actuelle ; c'est-à-dire qu'elle s'est accrue dans la même proportion que le poids de la plante : précisément comme pendant la période antérieure.

Cet accroissement étant plus rapide que celui des composés azotés, le poids de la silice en représente maintenant les deux tiers. On voit par là que la silice n'est pas en corrélation avec les principes azotés de la plante ; mais qu'elle varie au contraire proportionnellement avec le poids des tissus et principes hydrocarbonés : relation très digne d'intérêt.

La silice s'accumule de plus en plus dans les feuilles, un tiers s'y trouvant maintenant à l'état insoluble. Les tiges sont plus pauvres en silice soluble (dans les alcalis) que les racines, la silice y étant d'ailleurs entièrement sous cette forme. Le minimum est dans l'épi, au moins pour la silice soluble, un tiers s'y trouvant d'ailleurs sous forme insoluble.

Ce sont les mêmes résultats, plus accentués encore, que dans la période précédente.

VII. — Dessiccation de la plante. — Récolte (18 août 1891).

Poids de la plante.

		Humide.	Sec.	En centièmes (sec).
		gr.	gr.	
Un pied moyen pèse	racines	3,3	1,62	5,0
	tiges	29,1	13,63	42,2
	feuilles	3,0	1,49	5,1
	épis	19,0	12,89	43,7
		44,4	29,63	100,0

	En centièmes. Eau.	Matière sèche.
La racine renferme	55,7	44,3
Tiges	53,2	46,8
Feuilles	50,3	49,7
Épis	32,2	67,8
Plante totale	33,2	66,8

Azote.

Dosage de l'azote :

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr.		
Racines	0,0045	0,26	0,01
Tiges	0,2766	2,03	0,93
Feuilles	0,0323	2,17	0,11
Épis	0,1714	1,33	0,57
Plante totale	0,4848	1,62	1,62

Pendant cette période finale, le poids de la plante (sèche) varie peu et tend plutôt à diminuer ; cependant le poids de l'azote s'est accru sensiblement.

Silice.

Dosage de la silice :

1° *Silice soluble dans l'eau.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante.	SiO^2 en centièmes de la plante totale.
	gr.		
Racines...........	0,0006	0,04	0,002
Tiges..............	0,0158	0,19	0,050
Feuilles............	0,0049	0,33	0,016
Épis................	0,0090	0,07	0,030
Plante totale.......	0,0303	0,098	0,098

2° *Silice soluble dans* KHO *froide.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr.		
Racines...........	0,0225	1,39	0,07
Tiges..............	0,4170	3,06	1,00
Feuilles............	0,0926	6,22	0,31
Épis................	0,2191	1,70	0,74
Plante totale.......	0,7512	2,52	2,52

3° *Silice soluble dans* KHO *tiède.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr.		
Racines...........	0,0312	1,93	0,10
Tiges..............	0,4198	3,08	1,41
Feuilles............	0,1020	6,85	0,34
Épis................	0,2333	1,81	0,78
Plante totale.......	0,7863	2,63	2,63

4° *Silice totale.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr.		
Racines...........	0,5286	32,6	1,78
Tiges..............	0,4974	3,65	1,67
Feuilles............	0,1644	11,04	0,55
Épis................	0,2719	2,11	0,91
Plante totale.......	1,4643	4,91	4,91

Le poids de la silice totale ne s'est accru, pendant cette période, que d'un cinquième environ; c'est-à-dire que la racine a cessé d'absorber en grandes quantités la silice aux dépens du sol, et, par suite, sa richesse relative en silice soluble a diminué. La tige, au contraire, s'est enrichie en silice, et la formation de la silice insoluble, qui avait lieu surtout dans les feuilles, au cours des périodes précédentes, s'est étendue maintenant à la tige. Au contraire, les feuilles sont devenues de plus en plus riches en silice soluble, aussi bien qu'en silice totale. Enfin l'épi est toujours la région la plus pauvre en silice : circonstance due sans doute à l'extrême pauvreté de la graine en silice, attestée par nos analyses.

Si l'on compare le poids de la silice avec celui des principes azotés, on trouve qu'il en forme à peu près la moitié : ce qui est conforme aux relations déjà signalées entre ces deux ordres de principes.

Ces résultats, ces variations successives de la silice aux diverses périodes de la végétation, ces changements dans ses états soluble et insoluble et dans sa répartition au sein des divers organes, ces relations enfin entre la silice, d'une part, et, d'autre part, les principes azotés et les principes hydrocarbonés, sont d'un grand intérêt : ils caractérisent la marche de la silice dans les Graminées.

CHAPITRE IV

SUR LA PRÉSENCE DE L'ALUMINE DANS LES PLANTES ET SUR SA RÉPARTITION (1)

La proportion de l'alumine dans les végétaux et son existence même ont donné lieu à des contestations : on a même été jusqu'à en nier l'existence. Nos recherches sur la formation des tissus végétaux nous ont conduits à faire sur cette question quelques expériences, dont il paraît utile de publier les résultats. Nous nous sommes attachés à isoler l'alumine *en nature*, après avoir séparé le fer par les moyens connus, et l'acide phosphorique, à l'état de phosphomolybdate.

Voici comment nous procédons, en employant des méthodes connues, mais dont il est utile de préciser la coordination :

1° On incinère avec précaution la plante sèche dans une atmosphère oxydante ; on pèse les cendres;

2° Puis on les traite à sec par l'acide azotique étendu à une douce chaleur, avec un léger coup de feu ; on reprend par le même acide, on évapore et l'on filtre, de façon à séparer la *silice*.

3° Le liquide azotique est neutralisé aussi exactement que possible par le carbonate de soude, puis traité par l'hyposulfite de soude à froid et ensuite à l'ébullition (procédé Carnot). Il se précipite du soufre, du phosphate d'alumine et de l'alumine ; le fer demeure dissous.

(1) En collaboration avec M. André.

4° On filtre; le précipité est redissous dans l'acide nitrique dilué, puis traité par le molybdate d'ammonium. On sépare le phosphomolybdate après vingt-quatre heures, et l'on y dose le *phosphore* par les moyens connus.

5° Le liquide molybdique filtré contient l'alumine. On neutralise exactement par l'ammoniaque, avec addition de sel ammoniac, et l'on chauffe jusqu'à l'ébullition. L'*alumine* se précipite, on la recueille sur un filtre et on la redissout deux fois, avec reprécipitations consécutives par l'ammoniaque; puis on la pèse.

Quant au fer, pour le doser dans le liquide contenant de l'hyposulfite et séparé de l'alumine et de l'acide phosphorique, on le peroxyde par l'acide azotique ; on filtre, puis on précipite par l'ammoniaque : ce qui fournit du *peroxyde de fer*.

6° Après cette filtration, on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque, qui fournit la *chaux*.

Voici les résultats :

I. — Luzerne semée en pots en mai 1893, récoltée le 20 novembre. Chevelu peu abondant.

On a opéré sur 32gr,5.

		gr.
Racines nettoyées et lavées avec soin; sur 100 parties.	Résidu séché à 110°.	25,2
	Cendres...........	3,030; soit 12,1 p. 100

Les cendres ont offert la composition suivante :

	gr.		Pour 100.
Alumine pure........................	0,127	soit	4,19
Peroxyde de fer......................	0,164	»	5,42
Chaux................................	0,165	»	5,49
Acide phosphorique (P^2O^5)...........	0,166	»	5,54
Silice...............................	2,308	»	76,46
Alcalis (par différence)..............	0,100	»	3,10
	3,030	»	100,00

L'alumine constituait les 5 millièmes du poids total des racines sèches de cette luzerne.

— AUTRE ÉCHANTILLON DE LA MÊME PLANTE, RÉCOLTÉ LE 22 NOVEMBRE 1893.

		gr.	
Racines	Poids sec...	3,7334	
	Cendres....	0,4242	soit 11,4 centièmes des racines.
Alumine.	....	0,0178	soit 4,19 » des cendres et 0,48 des racines sèches.

III. — RACINES DE LISERON (CONVOLVULUS).

31 janvier 1824 :

	gr.	
Poids sec...	14,567	
Cendres.....	1,533	soit 10,5 pour 100 des racines sèches.
Alumine....	0,0596	soit 3,88 centièmes du poids des cendres et 0,40 du poids des racines sèches.

IV. — RACINES DE CHIENDENT.

31 janvier 1894 :

	gr.	
Poids sec...	8,873	
Cendres....	0,3893	soit 4,4 pour 100 des racines sèches.
Alumine....	0,0110	soit 2,82 du poids des cendres et 0,12 du poids des racines sèches.

Après avoir étudié les racines qui devaient, suivant les probabilités, renfermer la plus forte dose d'alumine, nous avons examiné l'extrémité opposée des plantes, c'est-à-dire les feuilles, en opérant à la fois sur une plante annuelle, le lupin, et sur un arbre, le tilleul. Nous avons mis en œuvre des feuilles en pleine végétation.

V. — Feuilles de lupin.

6 juillet 1894 :

	gr.	
Poids sec...	34,60	
Cendres....	3,46 ;	soit 10,0 centièmes de feuilles sèches.
Alumine....	0,0130 ;	soit 0,37 » des cendres et 0,037 de la feuille sèche (4 dix-millièmes).

VI. — Feuilles de tilleul.

9 juillet 1894 :

	gr.	
Poids sec...	47,6	
Alumine....	0,0012 ;	soit 0,0025 centièmes de la feuille sèche (2 cent-millièmes et demi).

On voit par ces chiffres que l'alumine existe en proportion sensible dans les cendres des plantes annuelles pourvues de racines abondantes et profondes, telles que la luzerne, le liseron, le chiendent.

Sa proportion y était comparable avec celle des autres bases, dans l'analyse de la luzerne ci-dessus, et elle coexistait avec l'acide phosphorique. Mais l'alumine est arrêtée presque aussitôt après son absorption, ou sa fixation, par les racines. Elle ne parvient aux feuilles qu'en dose minime, et même dans le cas d'un arbre, tel que le tilleul, en dose presque infinitésimale.

L'alumine d'ailleurs, aussi bien que le phosphate d'alumine, peut être maintenue en dissolution, et dès lors absorbée par la plante, en présence des acides citrique, tartrique et congénères.



LIVRE II

SUR L'EXISTENCE ET SUR LA FORMATION DES AZOTATES DANS LE RÈGNE VÉGÉTAL (1)

PRÉLIMINAIRES

L'azote est un élément essentiel de tous les êtres vivants; il n'est pas moins nécessaire aux végétaux qu'aux animaux, quoique sa proportion y soit moins considérable. C'est même des végétaux que les animaux tirent en définitive, par voie directe ou médiate, l'azote nécessaire à leur constitution.

Mais l'origine première de l'azote, qui concourt à former les principes immédiats des végétaux, n'est pas encore complètement éclaircie; non plus que le cycle des transformations que cet élément subit à partir des matières azotées du sol ou de l'atmosphère. Nous avons entrepris de soumettre ces questions à un nouvel examen, à l'aide des ressources de la station de Chimie végétale de Meudon, récemment instituée. Depuis trois ans, nous nous sommes attachés spécialement à l'examen des azotates présents dans les tissus de certaines plantes, ainsi qu'à l'étude de leur origine et de leur rôle en Physiologie végétale. Plusieurs espèces de plantes ont été suivies et analysées dans toutes leurs parties, de

(1) Ce travail a été fait en collaboration avec M. André, 1883-1886.

l'ensemencement jusqu'à la reproduction des graines, pendant toutes les phases de leur végétation (1).

Ces expériences, appuyées sur des milliers d'analyses, tendent à établir l'existence d'une nouvelle fonction végétale, donnant lieu à la formation des azotates au sein de certains tissus ou espèces de végétaux et durant une période déterminée de la végétation. Elle résulte de l'action de certaines cellules, agissant sans doute à la façon du ferment nitrique de MM. Müntz et Schlœsing; de même que, dans les expériences de M. Lechartier, les cellules des fruits jouent le même rôle que la levure de bière pour développer la fermentation alcoolique. Cette fonction est corrélative à la fois avec les phénomènes d'oxydation et de réduction qui s'opèrent dans les tissus, et avec les conditions successives de la vie des plantes.

Des problèmes très importants et très controversés se présentent ici à nous, tels que celui de savoir si le salpêtre, ou plutôt l'acide azotique qui le constitue, préexiste dans les engrais, dans le sol arable, dans l'atmosphère; ou bien s'il est formé par certains végétaux, au moyen des principes azotés du sol ou des engrais.

Depuis longtemps on avait reconnu la présence des azotates dans différentes plantes. Déjà Stahl (2), il y a près de deux siècles, signale l'existence du nitre dans la Pariétaire, le Tabac et la Fumeterre; il en donne comme preuve la propriété de fuser d'elles-mêmes, que présentent ces plantes desséchées, ainsi que la formation des vapeurs rouges par leur fermentation. D'après Boussingault, la proportion du nitre dans le Tabac serait parfois si grande dans la vallée du Gange, qu'il apparaîtrait à la surface de la plante, sous forme

(1) Voir aussi le deuxième volume de la présente publication.
(2) *Fundamenta Chymiæ*, Pars II, p. 105; Nuremberg, 1747.

d'efflorescences salines. On a observé également le nitre dans la Bourrache, qui lui doit ses propriétés diurétiques; dans les Amarantacées, où M. Boutin (1) en a reconnu des doses considérables ; dans un certain nombre de plantes examinées par divers observateurs, tels que Vaudin (2), qui l'a trouvé dans les extraits pharmaceutiques; Reichardt (3), qui l'a rencontré en petite quantité dans divers végétaux, et plusieurs autres savants. Rappelons encore la Betterave, où le nitre est signalé depuis plus d'un demi-siècle par les fabricants de sucre et où il a été étudié par un grand nombre d'observateurs, parmi les plus récents desquels nous nous plaisons à citer Leplay. La présence du salpêtre dans la Betterave est si importante que le Service des poudres et salpêtres, guidé par les travaux de M. Corenwinder et par ceux du regretté Faucher (4), a même cherché, dans ces dernières années, à l'utiliser comme agent producteur de cette substance. Les travaux que nous poursuivons jettent un nouveau jour sur ce problème, qui intéresse si vivement la défense nationale.

Nos travaux touchent à toutes ces questions, qui importent au plus haut degré à la Physiologie végétale. Nous en partagerons l'exposé en plusieurs chapitres distincts, contenant :

Chapitre 1er : Les *Méthodes d'analyse*, destinées à reconnaître et à doser les azotates dans les plantes;

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 1515; 1874. — Les dosages mêmes sont sans valeur, à cause du peu de correction du procédé d'analyse, lequel est fondé sur le dosage du carbonate de potasse, réputé résulter en totalité de la destruction de l'azotate; tandis que c'est un produit général de la combustion de tous les sels organiques à base de potasse.

(2) *Journal de chimie médicale*, t. VIII, p. 674, 1832; et t. IX, p. 321, 1833.

(3) *Archiv der Pharm.*, 2e série, t. CXXII, p. 193, 1865.

(4) *Mémorial des poudres et salpêtres*, t. I, p. 262, 1883.

Chapitre II : La démonstration de la *présence universelle des azotates dans le règne végétal* ;

Chapitre III : L'étude des *azotates dans les différentes parties d'une plante, aux diverses époques de la végétation* ; étude que nous avons exécutée sur un certain nombre d'espèces caractéristiques, spécialement sur les Amarantacées.

Chapitre IV : L'examen de l'*origine et de la formation des azotates* pendant le développement du végétal ; enfin les *conclusions* de toute la série des recherches qui viennent d'être énumérées.

Dans un cinquième chapitre, on examinera l'*absorption des matières salines par les végétaux*, étude qui sert de contrôle aux précédentes.

Le chapitre VI renferme quelques essais *sur la transformation dans le sol des azotates en composés organiques azotés*.

Enfin un VIIe et dernier chapitre résumera les expériences relatives à la *formation de l'acide azotique aux dépens de l'azotate de l'air*.



CHAPITRE PREMIER

LES AZOTATES DANS LES VÉGÉTAUX MÉTHODES D'ANALYSE

On a proposé des procédés très divers pour reconnaître et doser les azotates renfermés dans les végétaux, tels que :

1° Procédés indirects, les plus faciles en apparence, fondés sur la reconnaissance ou le dosage de l'un des trois éléments des azotates : azote, oxygène, métal alcalin et spécialement potassium ;

2° Procédés directs, plus ou moins longs et pénibles, fondés sur l'extraction de l'azotate et de l'acide azotique en nature ; ou bien sur sa transformation en un dérivé spécifique, tel que le bioxyde d'azote.

Procédés indirects.

Parlons d'abord des procédés indirects, les plus expéditifs, mais les moins exacts.

1° *Dosage du carbonate de potasse.* — Quelques auteurs dosent les azotates en incinérant la plante et en déterminant le poids des cendres solubles, poids qu'ils regardent comme représenté par du carbonate de potasse, et proportionnel au poids de l'azotate de potasse contenu originairement dans la plante. Tel est le procédé suivi par M. Boutin pour doser l'azotate contenu dans l'*Amarantus blitum*. Ce procédé est réciproque avec celui que Gay-Lussac employait pour doser

le salpêtre par déflagration avec un excès de charbon. Mais il n'est pas applicable aux végétaux. En effet, non seulement la cendre des végétaux peut contenir des corps autres que des carbonates; mais le procédé précédent ne serait exact que si la plante ne contenait aucun autre sel de potasse que l'azotate, ce qui n'est jamais le cas : or, tous les sels organiques à base de potasse se changent en carbonate pendant l'incinération. Les erreurs résultant de ce procédé sont sans limites, puisqu'il accuserait les azotates, même dans des plantes qui n'en renferment pas trace, et que, dans aucun cas, il n'existe une proportionnalité nécessaire entre le poids de l'azotate et celui des autres sels de potasse.

2° *Reconnaissance par les phénomènes d'oxydation.* — La présence d'un autre élément, l'oxygène, peut être constatée qualitativement par diverses épreuves, susceptibles d'attester ses propriétés oxydantes. C'est ainsi que l'extrait aqueux des plantes riches en salpêtre étant évaporé à sec, le résidu chauffé plus fortement fuse subitement, avec production d'étincelles brillantes ; parfois il entre en véritable déflagration. Cette réaction a été souvent utilisée comme procédé sommaire, propre à indiquer l'existence des azotates dans les végétaux, soit en examinant l'extrait, ou même la plante prise en masse et préalablement desséchée. On opère dans l'obscurité pour saisir les moindres traces de scintillation. A la limite, il laisse quelque incertitude, le charbon très divisé qui résulte de l'incinération ménagée des plantes pouvant s'enflammer subitement par points. Ce procédé n'a d'ailleurs rien de quantitatif.

On a proposé, Schönbein en particulier, de reconnaître la présence des azotates et des azotites dans un jus végétal par la réaction oxydante de ce jus, rendu acide, sur l'iodure de potassium, dont l'iode est mis à nu et bleuit l'amidon. C'est

là un procédé évidemment fort incertain, la même réaction ayant été aussi proposée pour reconnaître dans les plantes la présence de l'ozone, celle de l'eau oxygénée, ainsi que celle de certains composés oxydants analogues au peroxyde d'éthyle, tels que les dérivés de l'essence de térébenthine. En tout cas, les réactifs usités pour doser les azotates, d'après leur pouvoir oxydant, les protosels de fer, par exemple, ne sauraient être employés quantitativement en présence des principes oxydables divers, contenus dans les extraits végétaux.

3° *Dosage de l'azote total, et distinction de ses divers états de combinaison.* — L'azote est un élément fondamental et caractéristique des azotates. On peut le doser soit en volume, soit à l'état libre, soit sous forme d'ammoniaque, soit enfin sous forme de composé oxygéné. Nous parlerons d'abord des deux premiers dosages.

Dosage en volume. — Par les procédés classiques de l'analyse organique, il est facile de doser en bloc l'azote total contenu dans une matière organique. Mais cet azote ne se trouve pas sous une forme unique, telle que celle d'azotate dans les plantes ; il y existe aussi sous la forme de sels ammoniacaux et sous la forme de composés amidés. Il faut donc, pour pouvoir évaluer l'azote des azotates au moyen de l'azote total, connaître le poids de l'azote contenu dans les deux autres composés.

La même observation s'applique au procédé pour *doser l'azote total sous forme d'ammoniaque*, en opérant le traitement de la matière organique par un mélange de chaux sodée, d'acétate de soude et d'hyposulfite de soude, procédé recommandé récemment par M. Houzeau (1). Il peut donner, en effet, de bons résultats, comme nous l'avons vérifié. Mais

(1) *Comptes rendus*, t. C, p. 1445 ; 1885.

son emploi est fort pénible, à cause des grandes quantités d'eau de cristallisation contenues dans l'azotate de soude et dans l'hyposulfite de soude cristallisés. Si l'on veut opérer avec ces sels deshydratés par fusion, le procédé perd son exactitude. En tout cas, il fournit l'azote en bloc, et il serait nécessaire de doser séparément l'azote ammoniacal et l'azote amidé pour pouvoir en déduire l'azote nitrique.

Depuis l'exécution des présentes recherches, M. Kjeldahl a proposé un procédé nouveau pour le dosage total, procédé fondé sur la réaction réductrice de l'acide sulfurique et du mercure : laquelle ramènerait l'azote de tous les composés organiques azotés à l'état de sulfate d'ammoniaque. Ce procédé est commode et fort employé dans les stations agronomiques, à cause de son caractère expéditif ; mais il ne fournit pas de résultats très exacts.

Les *sels ammoniacaux* peuvent être dosés à froid par les procédés alcalimétriques, au moyen de l'hydrate de magnésie ; la proportion en est d'ailleurs très faible dans les plantes vivantes.

L'*azote amidé* se dose en général en décomposant la matière organique par la chaux sodée : c'est un procédé classique. Mais ce procédé n'est applicable qu'en l'absence des azotates, une portion de ceux-ci étant toujours changée en ammoniaque en présence de la matière organique, pendant l'opération. On a même cherché à tirer parti de cette circonstance pour doser l'azote amidé en sens inverse, en dosant d'abord l'azote des azotates par les procédés spéciaux qui seront signalés tout à l'heure ; puis en chauffant une autre partie de la matière avec la chaux sodée, dans l'opinion que l'ammoniaque produite devait renfermer tout l'azote, tant amidé qu'azotique. En retranchant ce dernier, on aurait l'azote amidé. Mais ce procédé nous

semble peu fidèle (1), une portion plus ou moins grande de l'azote des azotates échappant d'ordinaire à la transformation ; surtout quand la proportion des azotates est considérable.

Si l'on veut suivre cette marche, il est préférable de traiter par les procédés d'épuisement la plante sèche, ou son extrait préalablement desséché, par l'alcool aqueux (à 60 centièmes), employé en quantité ménagée ; ce qui laisse les principes albuminoïdes insolubles et permet leur dosage séparé par la chaux sodée. D'autre part, on évapore l'alcool qui renferme les azotates. Toutefois, même dans ce cas, les azotates sont encore mêlés avec certaines matières azotées solubles dans l'alcool aqueux (alcaloïdes, acides amidés et corps analogues à l'asparagine, peptones, etc.) ; matières qui s'opposent à un dosage exact de l'azote des azotates, par les procédés indirects (dosage de cet azote en volume, ou par transformation en ammoniaque). Mais les procédés directs du dosage des azotates demeurent applicables.

On a indiqué encore de doser d'abord l'ammoniaque préexistante, et, d'autre part, de réduire et de doser à l'état d'ammoniaque l'azotate de potasse contenu dans les liqueurs. A cet effet, la liqueur acidulée est traitée par le zinc ou par le fer, de façon à faire intervenir une action hydrogénante et réductrice. Il paraît que ce procédé, appliqué avec certaines précautions à des solutions très étendues d'azotates, peut fournir de bons résultats ; du moins à en juger d'après les contrôles qui ont été publiés. Mais son application aux sucs végétaux est fort incertaine, à cause de la présence des principes amidés, de nature très diverse et diversement réductibles, contenus dans les végétaux.

(1) Sauf recours au procédé Kjeldahl, comme il a été dit ci-dessus.

Dans tous les cas, les procédés indirects pour doser les azotates par différence ne sont pas applicables aux plantes où il n'existe que de très petites quantités de ces sels; lesquelles tombent alors dans les limites d'erreur des expériences.

Procédés directs.

Venons donc aux procédés directs, les plus délicats de tous, mais les plus certains, et dès lors les seuls que nous puissions recommander. Ces procédés se réduisent à trois :

L'isolement de l'azotate de potasse en nature ;

La séparation de l'acide azotique, par précipitation ou par distillation ;

Enfin, sa transformation, dans les liqueurs mêmes, en bioxyde d'azote.

1° L'azotate de potasse peut être isolé en nature, en traitant la plante par l'eau, exprimant, filtrant, faisant bouillir pour coaguler l'albumine, filtrant de nouveau et évaporant d'abord à feu nu, puis au bain-marie, jusqu'à consistance de sirop. A ce moment, il est rare que le salpêtre cristallise tout d'abord, même dans les plantes où ce sel est abondant, telles que les Amarantes. Pour réussir, il convient d'étendre le sirop avec la moitié de son volume d'eau; on l'abandonne à l'évaporation spontanée, dans des assiettes. Au bout de quelques semaines, il s'y forme de longues aiguilles d'azotate de potasse, dont la proportion augmente pendant deux ou trois mois. Ce procédé ne réussit qu'avec des plantes riches en salpêtre, telles que les Amarantes. Le salpêtre, égoutté sur du papier, se décolore aisément. Son poids n'a guère surpassé la moitié du chiffre indiqué par les dosages rigoureux; le surplus demeurant incristallisable. Mais ce procédé a l'avantage de fournir en

nature le composé lui-même : ce qui n'est pas à dédaigner, surtout comme contrôle qualitatif.

2° *Précipitation de l'acide azotique.* — On sait que certains alcaloïdes forment avec l'acide azotique des sels presque insolubles. Tel est le cas de l'émétine : tel est aussi le cas de la cinchonamine. MM. Arnaud et Padé ont proposé de se servir de cette insolubilité pour reconnaître la présence de l'acide azotique dans les végétaux (1). Ce procédé ingénieux peut rendre des services au point de vue qualitatif ; peut-être même au point de vue quantitatif, quoiqu'il n'ait pas été étudié d'une manière approfondie sous ce rapport. Il est possible qu'il arrive à fournir dans ces études des ressources nouvelles, lorsque nous disposerons de quantités convenables de cinchonamine.. Mais jusqu'à présent cet alcali fait défaut pour les applications analytiques.

On pourrait aussi profiter de cette circonstance que l'acide azotique est précipité sous forme de sel basique par l'acétate de plomb ammoniacal ; mais divers autres acides et principes organiques l'étant également, cette propriété ne suffit pas à elle seule pour séparer l'acide azotique. Il est cependant utile de la connaître.

3° On peut isoler l'acide azotique, en distillant l'extrait aqueux du végétal avec de l'acide sulfurique étendu et du bioxyde de manganèse, suivant un procédé usité par Boussingault. La distillation se fait lentement, en évitant toute surchauffe. Dans le produit condensé, on dose l'acide azotique au moyen du sulfate ferreux et du permanganate de potasse, par le procédé Pelouze, ou par tout autre procédé. Si la plante contenait des azotites, ceux-ci seraient changés en azotates et dosés comme tels par l'artifice ci-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. XCVIII p. 1488.

dessus : observation qui s'applique aussi à la méthode suivante.

4° Cette méthode dérive de celle de M. Schlœsing. Ce sont les seules tout à fait pratiques et rigoureuses, à notre avis. Elles reposent sur la transformation de l'acide azotique en un composé défini et caractéristique, le bioxyde d'azote. M. Schlœsing le transforme en acide azotique, régénéré par oxydation, en présence de l'oxygène libre et de l'eau.

5° Nous avons préféré suivre une marche un peu différente. En effet nous recueillons le bioxyde d'azote et le mesurons à l'état libre sur le mercure ; puis nous l'absorbons par le sulfate ferreux, en mesurant cette absorption : ce qui donne des résultats fort exacts.

Jusqu'ici, l'on n'a signalé aucune substance, présente dans les végétaux, qui fût susceptible de mettre ce procédé en défaut : soit en formant du bioxyde d'azote, soit en détruisant une partie de celui qui dérive des azotates (ou des azotites). Certains composés azotiques artificiels pourraient avoir ces effets ; mais ils n'existent pas dans les végétaux : ceux-ci ne contiennent pas non plus d'azotites, lesquels fourniraient aussi du bioxyde d'azote.

En opérant sur l'extrait aqueux des végétaux, convenablement concentré, il est facile de doser ainsi des millièmes et même des dix-millièmes d'azotates par ce procédé.

Nous croyons utile de le décrire, tel que nous l'avons mis en pratique dans nos expériences.

On prépare d'abord un extrait hydro-alcoolique de la plante ; on l'évapore au bain-marie et on le redissout dans un volume d'eau le plus petit possible. Ce point est essentiel, l'oxygène dissous dans l'eau détruisant toujours un peu de bioxyde d'azote.

Cela fait, dans un ballon de 125 centimètres cubes de capacité, on introduit 20 centimètres cubes environ d'une liqueur de protochlorure de fer, FeCl, contenant par centimètre cube $0^{gr},593$ de ce sel anhydre ; puis on y verse 30 centimètres cubes environ d'acide chlorhydrique pur du commerce (1), puis enfin 30 centimètres cubes d'eau. Cette liqueur est destinée à changer l'azotate en bioxyde d'azote, à l'ébullition.

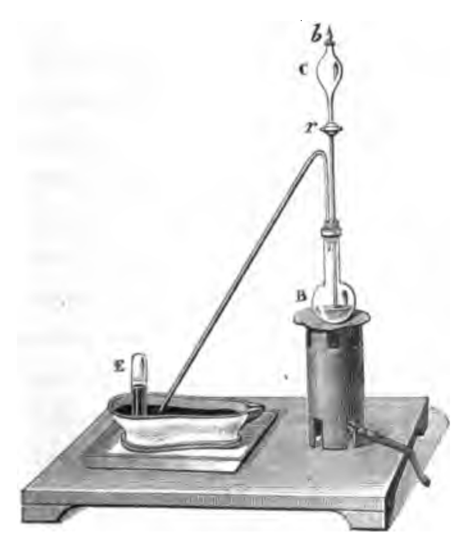


Fig. 1. — Appareil pour le dosage des azotates.

Le ballon (B) est fermé avec un bouchon percé de deux trous : l'un donne passage au tube abducteur des gaz, lequel se rend sur une petite cuve à mercure ; l'autre trou donne passage à un tube capillaire, surmonté d'une boule (C) à robinet (*r*) ; la boule est elle-même bouchée à l'émeri (*b*).

La principale précaution préliminaire consiste à purger complètement le ballon et ses tubulures de l'air primitif,

(1) Le liquide final, formé de 20 centimètres cubes (solution de chlorure ferreux) et de 30 centimètres cubes (solution chlorhydrique), contenait, dans nos expériences, $14^{gr},95$ d'acide chlorhydrique libre.

lequel réoxyderait le bioxyde d'azote et fausserait l'analyse. A cette fin, voici comment on opère :

Avant de commencer une opération, on fait d'abord couler un peu d'eau dans la boule, on ouvre le robinet (*r*), et le tube capillaire se remplit d'eau. On ferme alors le robinet, et l'on fait bouillir le contenu du ballon, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus aucune bulle de gaz, provenant des liquides du ballon : ce que l'on reconnaît à ce que la vapeur d'eau dégagée se condense absolument sous la cuve à mercure, dans la petite éprouvette (E) qui y est placée.

On enlève alors celle-ci et l'on adapte une nouvelle éprouvette remplie de mercure, sur la cuve, à l'extrémité du tube à dégagement.

Cela fait, on remplit la boule à robinet avec l'eau qui a dissous le contenu des capsules à évaporation, c'est-à-dire les azotates : eau qui ne doit former qu'un petit volume, soit 15 à 20 centimètres cubes au plus.

On remplace le bouchon de verre de la boule par un bouchon de caoutchouc auxiliaire, portant un tube, par lequel on exerce une pression par insufflation : ce qui permet de faire pénétrer, après ouverture du robinet, le liquide de la boule jusque dans le ballon. On opère de façon à ne jamais laisser arriver de l'air jusque dans le tube capillaire.

Quand il ne reste plus que très peu de liquide dans la boule, on ferme le robinet et on lave avec quelques gouttes d'eau chaude la capsule qui contenait l'extrait ; puis on rince avec cette eau les parois de la boule. On introduit, de la même façon que plus haut, cette eau de la boule dans le ballon. On répète deux ou trois fois cette opération, en évitant cependant d'introduire d'un seul coup dans le ballon une dose d'eau froide assez grande pour y produire une condensation brusque.

La réaction se déclare aussitôt ; le bioxyde d'azote remplit le ballon et se dégage, mêlé de vapeur d'eau, jusque dans l'éprouvette. L'ébullition continuant, la vapeur d'eau entraîne tout le gaz formé dans cette éprouvette.

On maintient une douce ébullition pendant plusieurs minutes, de façon à chasser tout le bioxyde formé dans la réaction ; sans cependant faire passer trop de liquide dans

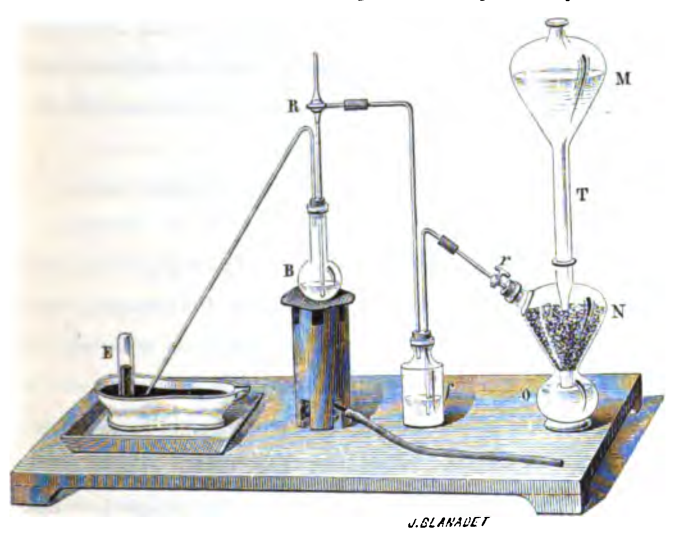


Fig. 2.

l'éprouvette. On continue tant qu'il se dégage des gaz. Si la liqueur est riche en azotates, il peut arriver que plusieurs éprouvettes soient successivement remplies par le bioxyde d'azote : ce qui se fait avec les précautions ordinaires. A la fin de l'opération, on chauffe un peu plus fort, pour entraîner les dernières bulles demeurées dans le tube à dégagement.

Au lieu de chasser d'abord l'air du ballon, puis le bioxyde d'azote au moyen de la vapeur d'eau, on peut employer à cet effet l'acide carbonique. La figure 2 montre,

sans qu'il soit nécessaire d'entrer dans de longs détails, le dispositif adopté, ainsi que la forme spéciale et modifiée par nous du générateur d'acide carbonique, MTN, que nous employons. Il faut seulement purger absolument ce générateur. On n'introduit la solution d'azotate que lorsque le gaz recueilli dans l'éprouvette (E) est entièrement absorbable par la potasse. L'introduction se fait par la tubulure qui surmonte le robinet (R), à l'aide d'une boule ajustée à un tube de caoutchouc. Ce procédé permet un épuisement du bioxyde d'azote plus prompt que le premier et expose moins aux rentrées d'air accidentelles.

On remarquera que les gaz sont dégagés ainsi sur le mercure. On a proposé quelquefois de se borner à les recueillir sur l'eau, et de mesurer le gaz dégagé, en opérant comparativement avec une liqueur titrée d'azotate, laquelle fournirait la correction convenable. Mais ce procédé, suffisant à la rigueur pour des produits riches en azotate, n'est pas exact pour des liqueurs très pauvres, telles que le sont parfois les extraits végétaux. En effet, d'une part, le bioxyde d'azote est parfois mêlé de gaz étrangers, comme il va être dit. D'autre part, le bioxyde d'azote peut être en partie oxydé et changé en acides azotique et azoteux solubles, pendant qu'il traverse l'eau des cuves, sous l'influence de l'air dissous dans cette eau. Il faut donc opérer sur le mercure et doser à la fin et spécialement le bioxyde d'azote, par une réaction appropriée.

En effet, s'il est vrai que le gaz recueilli en suivant notre procédé est formé essentiellement par du bioxyde d'azote, cependant il contient aussi parfois de l'acide carbonique et même de l'azote libre. Il est donc nécessaire de le soumettre à une analyse spéciale, pour doser le bioxyde d'azote réel qu'il renferme.

Nous avons donc dosé le bioxyde d'azote directement. A cet effet, nous reprenons le gaz dans l'éprouvette, nous le débarrassons d'acide carbonique par la potasse pure, et nous le transvasons dans une éprouvette graduée. Ce transvasement et cette séparation du liquide alcalin s'effectuent :

Soit avec la pipette à gaz mobile (*Annales de chimie*, 4e série, t. XIII, p. 138);

Soit à l'aide d'une éprouvette à robinet, du modèle ci-après, à laquelle j'ai recours aujourd'hui de préférence, pour

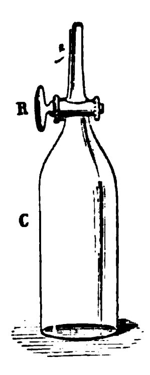


Fig. 3. — Éprouvette Berthelot pour séparer les gaz des liquides.

séparer un gaz des liquides auxquels il peut être superposé dans les analyses.

Cette éprouvette est susceptible de contenir de 25 à 100 centimètres cubes, suivant les modèles. Elle est pourvue d'un robinet, dont le boisseau présente une large section, lequel est lui-même surmonté d'un tube de section sensiblement égale à celle du robinet. On la remplit de mercure, en l'enfonçant sous la grande cuve à mercure, le robinet ouvert, jusqu'à ce que le mercure passe pardessus la pointe du tube supérieur. On ferme alors le robinet, sous le mercure, et on soulève l'éprouvette, que l'on

dépose sur la banquette intérieure de la cuve à mercure.

Cela fait, voici comment on se sert de cet appareil, dans le cas du bioxyde d'azote et dans tous les cas analogues. On transporte de la petite cuve à mercure (*fig.* 1 et 2) sur la grande cuve à mercure du laboratoire l'éprouvette qui contient le bioxyde d'azote, privé d'acide carbonique, ainsi qu'une solution alcaline, et l'on transvase ce gaz dans l'éprouvette à robinet. On enfonce ensuite celle-ci entièrement sous la cuve; on la surmonte d'une petite éprouvette ordinaire, pleine de mercure : en ouvrant le robinet avec ménagement, on fait passer le bioxyde d'azote dans cette nouvelle éprouvette. On s'arrête au moment où la première goutte d'eau y arrive, et l'on referme le robinet.

Un second transvasement, soit direct, soit par l'intermédiaire d'une deuxième éprouvette à robinet pareille, permet de faire passer le gaz, exempt de toute trace d'eau liquide, dans un tube gradué de 15 à 20 centimètres cubes, divisé en dixièmes : ce qui laisse apprécier le vingtième de centimètre cube.

On l'y mesure, en tenant compte de la température et de la pression.

Puis on y fait arriver, à l'aide d'une pipette à bec recourbé, quelques gouttes d'une solution très concentrée de protochlorure de fer. Le bioxyde d'azote est absorbé en totalité. Il ne reste rien, s'il est pur; sinon, on a un résidu d'azote que l'on mesure. La moindre trace de bioxyde d'azote, même non mesurable, c'est-à-dire inférieure à 1/20 de centimètre cube (soit 1/20 de milligramme à peu près), peut être encore appréciée par la coloration du protochlorure de fer, si l'on a soin d'introduire d'abord *une seule goutte* de ce réactif.

Le volume du bioxyde d'azote ainsi mesuré est saturé de vapeur d'eau et pris sous une pression et à une tempéra-

ture définies. On le réduit à 0° par les calculs connus.

Cela fait, en multipliant le nombre de centimètres cubes (réduits) par le nombre 1,343, on obtient le poids absolu du gaz en milligrammes. En multipliant par le nombre 0,628, on obtient le poids de l'azote. Enfin, si l'on préfère multiplier le nombre de centimètres cubes par 4,53, on obtient le poids de l'azotate de potasse correspondant.

Voici quelques expériences que nous avons exécutées pour contrôler cette méthode :

1° On prépare une liqueur normale renfermant 101 grammes d'azotate de potasse pur par litre.

5 centimètres cubes de cette liqueur contiennent $0^{gr},505$ d'azotate.

Ils doivent fournir théoriquement $111^{cc},5$ de bioxyde d'azote.

On a obtenu :

	Bioxyde d'azote.
	c.c.
1re opération	111,3 (volume réduit).
2e opération	110,4 »
3e opération	110,4 »

2° Soit une autre liqueur dix fois plus étendue

(101 grammes = 10 litres).

5 centimètres cubes renferment $0^{gr},0505$ d'azotate de potasse.

Ils doivent fournir théoriquement $11^{cc},15$ de bioxyde d'azote.

On a obtenu :

	Bioxyde d'azote.
	c.c.
I..................................	11,09
II..................................	10,09
III..................................	10,09

On a étudié ensuite l'influence que les diverses matières

organiques, susceptibles d'exister dans les tissus végétaux, peuvent exercer sur le dosage des azotates par ce procédé.

3° *Mucilage.* — 25 grammes de graines de lin ont été broyés et bouillis avec 100 centimètres cubes d'eau. On a pris 50 centimètres cubes de l'eau mucilagineuse et 5 centimètres cubes de la solution normale d'azotate.

(101 grammes = 1 litre).

On a obtenu :

	Bioxyde d'azote.
	c.c.
I	109,1
II	110,0
Moyenne	109,5

4° *Gomme arabique.* — 200 grammes dans 1 litre.

On a pris 5 centimètres cubes de la solution normale d'azotate et l'on y a ajouté 50 centimètres cubes de la solution gommeuse.

On a obtenu :

	Bioxyde d'azote.
	c.c.
I	109,7
II	112,8
Moyenne	111,2

5° *Sucre.* — 20 grammes dans 1 litre.

On a pris 5 centimètres cubes de la solution décime et l'on y a ajouté 50 centimètres cubes de la solution sucrée.

On a obtenu :

	Bioxyde d'azote.
	c.c.
I	10,6
II	10,0
Moyenne	10,3

6° *Glucose.* — 20 grammes dans 1 litre.

On a pris 5 centimètres cubes de la solution normale et l'on y a ajouté 100 centimètres cubes de la solution sucrée.

L'ébullition a dû être longtemps prolongée. On a obtenu seulement 94cc,8 de gaz.

Dans cet essai, le volume de la liqueur surajoutée était trop considérable, et, par suite, celui de l'oxygène dissous : ce qui a détruit une partie du bioxyde.

7° Les résultats avec le sucre et le glucose indiquant une certaine perte d'azotate, on a modifié l'opération de façon à réduire le volume de liqueur.

A cet effet, on a mêlé les solutions de sucre et d'azotate, on les a évaporées au bain-marie, on les a reprises par l'alcool à 60 centièmes et l'on a évaporé de nouveau ; puis on a fait les dosages : ce qui a donné des résultats beaucoup plus approchés. L'essai suivant est encore plus concluant.

8° On a mêlé la solution sucrée et la solution d'azotate décime analogue ; on a fait fermenter par la levure de bière (48 heures) ; puis on a filtré, évaporé, dosé l'azotate.

On a obtenu :

	Bioxyde d'azote.
	c.c.
I	9,7
II	10,0
III	10,6
Moyenne	10,1

9° 5 centimètres cubes (AzO^6K = 101 grammes dans 1 litre).

On a trouvé :

Bioxyde d'azote 10cc,9

10° 5 centimètres cubes (azotate décime) ; on ajoute 20 centimètres cubes d'une solution d'albumine.

Dosage direct, c'est-à-dire sans évaporation ni traitement alcoolique :

	Bioxyde d'azote.
	c.c.
I	10,7
II	11,0
Moyenne	10,8

11° Même mélange. On coagule l'albumine par l'acide acétique ; on évapore, etc. :

	Bioxyde d'azote.
	c.c.
I.	10,0
II.	11,2
Moyenne.	10,6

12° 5 centimètres cubes d'azotate décime ; on ajoute 30 centimètres cubes de lait. Après traitements successifs :

	Bioxyde d'azote.
	c.c.
I.	10,0
II.	10,7
Moyenne.	10,3

13° 5 centimètres cubes d'azotate décime et 30 centimètres cubes de lait coagulé au préalable. Après traitements successifs : 11 centimètres cubes de bioxyde d'azote.

14° 5 centimètres cubes de solution normale d'azotate et 200 centimètres cubes de lait. Traitement direct : on obtient seulement $85^{cc},5$ de gaz.

Ce grand volume de lait influe donc sur le dosage, à cause de l'oxygène dissous, comme précédemment. On réussit mieux en coagulant le lait, concentrant, etc.

15° Enfin, on a cru utile d'examiner séparément l'influence de l'albumine d'œuf coagulée et celle de la partie restée soluble dans l'eau et l'alcool après cette opération.

Soit donc 40 grammes albumine + eau = 1 litre.

On opère sur 50 centimètres cubes de liqueur, avec addition de 5 centimètres cubes de la liqueur normale d'azotate.

On a trouvé que l'azotate passe entièrement dans la partie soluble ; l'albumine, coagulée et lavée convenablement, n'en retenait aucune portion appréciable. Toutefois, des lavages

assez prolongés sont ici nécessaires. Les dosages ont été satisfaisants.

16° La même vérification a été faite avec le lait coagulé, et avec succès.

En résumé, les dosages d'azotate par le procédé qui vient d'être décrit peuvent être exécutés avec une précision suffisante, même en présence de matières gommeuses, sucrées ou albumineuses; pourvu que l'on ait soin, dans ces derniers cas, d'opérer non sur les liqueurs mêmes, mais sur l'extrait alcoolique, de chasser l'alcool et de réduire la liqueur finale à 15 ou 20 centimètres cubes au plus; bref, d'éviter soigneusement l'influence de l'oxygène dissous dans les liqueurs sur le bioxyde d'azote.

CHAPITRE II

LES AZOTATES DANS LES VÉGÉTAUX
LEUR PRÉSENCE UNIVERSELLE

Les azotates existent dans le règne végétal, et leur présence, déjà connue de Stahl, et observée en grand par les fabricants de betteraves dès le début du siècle présent, a été constatée depuis à diverses reprises et dans un certain nombre de plantes : nous avons rappelé plus haut ces observations. Nous avons dû chercher quelle en était la généralité, et si les azotates se trouvaient affectés particulièrement à certaines espèces, à certains genres et à certaines familles, comme il arrive souvent aux principes immédiats.

Cette étude de la diffusion des azotates dans le règne végétal devait nécessairement précéder celle de leur origine. C'est à cet examen qu'est consacré le présent chapitre.

Nous avons constaté d'abord que les azotates doivent être recherchés de préférence dans la tige des végétaux, siège principal de leur production. C'est ce que montrent les analyses suivantes, faites vers le début de la végétation.

Amarantus caudatus (mai).

Une plante sèche pèse 0gr,610.

	gr.
La tige renferme un poids d'azotate égal à.....	0,0204
La racine....................................	0,0039
Les feuilles	0,0024

Ces poids, rapportés en millièmes à chacune des portions

correspondantes et envisagées isolément, donnent pour les azotates :

	millièmes.
Tige	83,8
Racine	58,6
Feuilles	8,2

Amarante à feuilles rouges, naine (mai).

Une plante sèche pèse 0gr,518.

	Poids de l'azotate, gr.
Tige	0,0054
Racine	0,0011
Feuilles	0,00036

Borrago officinalis (mai).

Une plante sèche pèse 1gr,4195.

	Poids de l'azotate. gr.
Tige	0,027
Racine	0,0026
Feuilles	0,0058

Grande Consoude (mai).

Pour 1000 de plante sèche.

	Poids de l'azotate. gr.
Tige	0,160
Racine	0,044
Feuilles	0,00
Fleurs	0,00

Luzerne (juin).

Une plante sèche pèse 0gr,616.

	Poids de l'azotate. gr.
Tiges	0,00018
Racines... nul ou inappréciable	»
Feuilles... nul	»

Triticum sativum. Blé (mai).

Une plante sèche pèse 1gr,83.

	Poids de l'azotate. gr.
Tiges	0,00170
Feuilles	0,00023
Racines	0,00031

Avena sativa. Avoine mai.

Une plante sèche pèse 9gr,80.

	Poids de l'azotate.
	gr.
Tiges	0,0032
Racines	0,0009
Feuilles	0,0011

Nous reviendrons sur ce point : mais nous avons dû en parler d'abord, afin d'expliquer le choix fait des tiges dans nos analyses. Celles-ci ont été exécutées sur des familles assez variées pour permettre de généraliser les résultats ; la plupart ont porté sur des plantes non examinées jusqu'ici. Enfin on a dû y comprendre, dans une recherche méthodique, quelques végétaux au sein desquels les azotates ont déjà été signalés. On a opéré en général au mois de mai.

		Azotate de potasse pour 1000 parties.	
		Plante sèche.	Plante humide.
I.			
Hypnum triquetrum (Mousses)	»	0,055	0,030
Equisetum telmateia (Équisétacées)	Tiges.	0,360	0,066
Pteris aquilina (Fougères)	Id.	0,300	0,053
Scirpus lacustris (Cypéracées)	Id.	0,049	0,012
Juncus conglomeratus (Joncées)	Id.	0,180	0,065
II.			
Asparagus officinalis : Asperge (Lil.)	Tiges.	0,300	0,044
Scilla nutans : Jacinthe des bois (Lil.)	Bulbes.	0,077	0,024
Dactylis glomerata (Graminées)	Tiges.	0,110	0,024
Triticum sativum : Blé (Graminées).			
Avant la floraison	Id.	27,8	4,40
Le même. Huit jours après	Id.	11,20	2,10
Avena sativa. Avoine (Graminées).			
Avant la floraison	Id.	9,5	1,03
La même. Huit jours après	Id.	17,6	2,80
III.			
Pinus sylvestris (Conifères)	Jeunes pousses.	0,21	0,049
Prunus domestica : Prunier (Rosacées)	Id.	0,12	0,026
Pyrus communis : Poirier (Rosacées)	Id.	0,15	0,043

IV.

		Azotate de potasse pour 1000 parties. Plante sèche.	Plante humide.
Papaver rheas : Coquelicot (Papavéracées)	Tiges.	31,6	1,60
Chelidonium majus (Papavéracées)	Id.	2,2	0,24
Solanum tuberosum : Pomme de terre (Solanées)	Id.	15,4	1,06
Bryonia dioica : Bruyère (Cucurbitacées)	Id.	3,33	2,10
Plantago lanceolata : Plantain (Plantaginées)	Id.	0,77	0,15
Lychnis dioica (Caryophyllées)	Id.	1,90	0,23
Galium aparine (Rubiacées)	Id.	0,10	0,012
Cherophyllum temulum : Cerfeuil (Ombellifères)	Id.	0,18	0,020
Euphorbia Cyparissii (Euphorbiacées)	Id.	traces	»
Geranium robertanum (Géraniacées)	Id.	7,0	0,78
Senecio vulgaris : Séneçon (Composées)	Id.	0,49	0,071
Tanacetum vulgare : Tanaisie (Composées)	Id.	0,75	0,076
Urtica dioica : Ortie (Urticacées)	Id.	12,6	1,8
Lamium album : Ortie blanche (Labiées)	Id.	0,19	0,033
Reseda lutea : Gaude (Résédacées)	Id.	5,9	0,74
Brassica alba : Moutarde blanche (Crucifères)	Id.	2,80	0,48
Rumex acetosa : Oseille (Polygonées)	Id.	0,38	0,042
Id. Id. Id.	Feuilles.	0,15	0,018
Ranunculus acris (Renonculacées)	Tiges.	traces	»
Trifolium pratense : Trèfle (Légumineuses)	Id.	traces	»

Vitis vinifera. Vinifères (septembre).

Vrilles........ 2,50 (1)

Atriplex nummularia. Chénopodées (juillet) (2).

Feuilles........ 9,448

Enchylæma tomentosa. Chénopodées (3).

Feuilles........ 62,57

(1) Ce chiffre, de même que ceux qui suivent, s'applique à 1000 parties sèches de la portion de la plante examinée, non de la plante totale.

(2) Envoyée desséchée d'Antibes, en juillet, par M. Naudin, membre de l'Institut.

(3) Même observation.

Rosa. Rosacées (septembre).

Tige	0,0125 (1)

Cucurbita pepo. Cucurbitacées (septembre).

Tige	6,666 (1)
Feuilles	0,134 (1)

Portulaca oleracea. Portulacées (septembre).

Racine	19,48 (1)
Tige	124,08 (1)
Feuilles	6,89 (1)

Sedum. Crassulacées (septembre).

Tige	0,909 (1)
Feuilles	1,160 (1)
Racine	0,900 (1)
Inflorescence	0,000

Salvia hispanica. Labiées (septembre).

Racine	3,80 (1)
Tige	18,64 (1)
Feuilles	9.69 (1)
Inflorescence	4,89 (1)

Cannabis sativa. Urticées; plante mâle (septembre).

	gr.
Racine	0,037
Tige	0,176
Feuilles	0,028
Inflorescence	0,010
Plante totale : 46gr,5 sèche	0,251

Même espèce. Plante femelle (septembre).

	gr.
Racine	0,030
Tige	0,083
Feuilles	0,011
Inflorescence	0,003
Plante totale : 42gr,7, sèche	0,127

(1) Envoyée desséchée d'Antibes, en juillet, par M. Naudin, membre de l'Institut.

Ainsi, presque tous les végétaux contiennent des azotates, au moins pendant une certaine période de leur végétation : aussi bien les Dicotylédones que les Monocotylédones et les plantes des autres classes (Mousses, Fougères, Équisétacées, etc.); aussi bien les plantes terrestres que les plantes aquatiques; aussi bien les plantes annuelles que les plantes vivaces et les arbres mêmes (Pin, Prunier, Poirier). On les constate même sur les arbres, à la condition d'opérer sur les pousses de l'année. La proportion des azotates, mesurée par un procédé d'analyse rigoureux, varie d'ailleurs depuis des quantités presque nulles jusqu'à 15 millièmes dans la Pomme de terre, 28 millièmes dans le Blé, et même 150 millièmes dans certains *Amarantus*, à des périodes convenables de la végétation. Nous nous bornons à signaler ici ces variations, dont nous présenterons bientôt l'étude approfondie.

CHAPITRE III

LES AZOTATES DANS LES PLANTES AUX DIVERSES PÉRIODES DE LA VÉGÉTATION

PREMIÈRE PARTIE

Plante totale.

La marche générale de la végétation, ainsi que la répartition des principes fondamentaux aux diverses périodes et dans les diverses parties de la plante, ont été définies, spécialement pour les plantes à salpêtre, dans le volume précédent; il convient d'aborder maintenant la production du salpêtre par ces mêmes plantes, et de montrer la corrélation de la nouvelle recherche avec cette première série d'études. C'est ce que nous allons faire, en nous bornant d'abord aux dosages de l'azotate de potasse, sauf à en discuter ultérieurement l'origine.

Nous allons consacrer le chapitre actuel aux résultats observés sur la plante totale, d'après des analyses exécutées sur les mêmes espèces, au nombre de huit, pour lesquelles nous avons défini la marche générale de la végétation. Puis nous étudierons la répartition du salpêtre, entre les diverses parties de la plante, aux mêmes époques et sur les mêmes espèces, conformément à la marche déjà suivie dans nos recherches sur la marche générale de la végétation.

I. — *Bourrache* (*Borrago officinalis*).

La marche générale de la végétation dans la Bourrache a été définie, dans le second volume, pour la plante totale, pour les diverses parties de la plante, et pour les principes fondamentaux. Nous allons réunir les données pondérales des expériences relatives aux azotates, et les rapports bruts qui existent entre ces données dans deux tableaux qui vont être présentés d'abord ; puis nous en tirerons les conclusions.

PREMIER TABLEAU

Nous donnerons dans un premier tableau les poids absolus et relatifs de l'azotate de potasse, comparés avec ceux de la plante, aux périodes successives de la végétation normale.

(1883).		Plante. Poids humide.	Plante. Poids sec.	Azotate de potasse. Poids absolu.	Azotate de potasse. Poids relatif sur 100 parties de la plante sèche.	Azotate de potasse. Rapport à 100 parties en poids de l'eau contenue dans la plante.
		gr.	gr.	gr.		
1.	Graine (1)....	0,0151	0,0139	0,0000014	0,01	0,01
2. 26 avril.	Plantule......	0,057	0,017	0,000084	0,5	0,2
3. 29 mai..	Plante se développant....	13,625	1,4195	0,0348	2,5	0,3
4. 12 juin..	Débuts de la floraison....	24,509	2,1267	0,0877	4,2	0,8
7. 7 sept.	Fructification.	188,80	50,254	0,0114	0,02	0,01
8. »	Plante séchée sur pied....	40,713	34,073	0,244	0,7	0,6

(1) Les analyses ont été faites sur 19gr,28 de matière sèche et rapportées par le calcul à une graine unique.

SECOND TABLEAU

Le second tableau ci-dessous contient :

1° Le rapport, multiplié par 100, entre le poids total du potassium contenu dans le salpêtre, dont il constitue un élément caractéristique, et le poids total de ce même élément dans le végétal entier ;

2° Le rapport, multiplié par 100, entre le poids de l'azote du salpêtre, et le poids de l'azote des albuminoïdes, poids qui ne comprend qu'une partie, la principale d'ailleurs, des composés azotés de la plante ;

3° Le rapport, multiplié par 100, entre le poids de l'azotate de potasse et le poids des principes solubles dans l'alcool aqueux (extrait défini dans le second volume), principes dont l'azotate lui-même fait partie.

Ce dernier rapport peut être comparé avec le rapport qui existe entre le poids de l'azotate et le poids de l'eau contenue dans la plante ; en observant toutefois que les variations de cette dernière dépendent de l'état du sol et de l'abondance des pluies.

		Rapport centésimal		
		du potassium de l'azotate au poids du potassium total de la plante.	de l'azote de l'azotate au poids de l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait total.
	Graine	0,3	0,05	3,0
2. 26 avril.	Plantule	5,0	2,5	3,0
3. 29 mai..	Plante se développant.	22,6	9,5	15,0
4. 12 juin..	Débuts de la floraison.	29,0	14,1	20,0
7. 7 sept..	Fructification	0,27	0,4	0,1
8. »	Plante séchée sur pied.	5,8	12,8	3,2

D'après ces analyses :

1° L'azotate de potasse existe déjà en dose appréciable dans la graine.

Sa proportion, tant relative qu'absolue, croît à mesure que le végétal se développe, et cela jusqu'aux débuts de la floraison. Elle est alors maximum.

Mais elle diminue à mesure que la fonction de reproduction se développe; cette fonction donnant lieu à la formation de principes azotés, qui détruisent l'azotate de potasse, dans une proportion plus forte qu'il ne se reproduit au sein du végétal.

Vers la fin de la fructification, cette cause de consommation de l'azote venant à s'affaiblir, l'azotate augmente de nouveau, de façon même à atteindre parfois un poids absolu supérieur à tous les précédents; bien que sa proportion relative demeure moindre dans certains cas, à cause de l'accroissement survenu dans les principes ligneux et autres matériaux de la plante.

2° L'azotate de potasse, en même temps qu'il augmente en proportion relative, jusqu'à former plus de 4 centièmes du poids de la plante, s'approprie une dose croissante du potassium et de l'azote total, contenus dans celle-ci. Cependant il n'a pas pris tout à fait le tiers du potassium, au moment où sa quantité relative était maximum : ce qui montre combien est inexact le procédé de dosage de l'azotate fondé sur la simple détermination du carbonate de potasse renfermé dans les cendres.

3° On voit encore que l'azotate de potasse peut comprendre jusqu'au tiers de l'azote renfermé dans les principes albuminoïdes, principes dont l'oxydation dans la tige concourt à le former. Ce maximum se produit aux débuts de la floraison.

Il est suivi d'un minimum, répondant à la fructification. Puis le rapport croît de nouveau et se rapproche du huitième de l'azote albuminoïde, à la fin de la vie du végétal.

4° Le rapport entre le poids du salpêtre et celui des principes solubles de l'extrait offre des oscillations analogues et non moins remarquables; le salpêtre formant un trentième de l'extrait aux débuts, pour s'élever au cinquième de l'extrait, lors de son maximum. Il baisse jusqu'au millième au moment de la fructification, pour remonter à sa proportion initiale, c'est-à-dire au trentième, vers la fin de la végétation.

Pour préciser davantage ces résultats, ainsi que leur signification physiologique, nous allons les comparer avec ceux qui ont été reconnus : d'une part, sur la plante étiolée et sur la plante desséchée après sa mort naturelle, et d'autre part, sur des plantes en pleine végétation, mais observées dans des conditions où l'on prenait soin d'éliminer l'influence des inflorescences.

Plante étiolée. 12 juin 1883 :

Plante		Azotate de potasse		
humide.	sèche.	Poids absolu.	Poids relatif sur 100 parties de plante sèche.	Rapport au poids de l'eau (multiplié par 100).
33gr,31	2gr,446	0gr,1225	5,0	0,4

Azotate de potasse		
Rapport centésimal au poids du potassium total.	Rapport de son azote au poids de l'azote albuminoïde.	Rapport au poids de l'extrait.
27,1	32,0	20,0

Les feuilles jaunies, recueillies sur un certain nombre de pieds, ont été étudiées à part :

Poids de 9 feuilles		Azotate de potasse		
humides.	sèches.	Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
4gr,080	3gr,19	0gr,035	1,11	5,0

Azotate de potasse		
Rapport centésimal de son potassium au poids du potassium total.	Rapport de son azote au poids de l'azote albuminoïde.	Rapport au poids de l'extrait.
»	5,1	5,4

Dans les feuilles vertes, le même jour, on a trouvé :

0,9 d'azotate de potasse pour 100 ; au lieu de 1,11 : chiffres à peine différents.

On a encore dosé les azotates dans les tiges de la plante qui s'était développée en 1883 et avait accompli la période de vie annuelle; on l'a laissée se dessécher spontanément à l'air, sous un hangar ouvert, et y passer l'hiver. Le 6 mai 1884, on a trouvé :

Poids des tiges sèches...............	15gr,678
Azotate de potasse..	0gr,331
Soit en centièmes....................	2,0

Ce chiffre était à peu près le même dans la tige au moment de l'arrachement de la plante épuisée.

Il résulte de ces faits que le jaunissement, la marcescence et la dessiccation finale de la Bourrache n'y détruisent pas les azotates. On voit aussi que la proportion de ces sels dans la plante étiolée, en juin, ne diffère que fort peu de celle de la plante en bon état : ce qui concorde avec le résultat précédent. Tout ceci s'explique, si l'on observe que la formation des azotates est corrélative des phénomènes d'oxydation, phénomènes que la marcescence et la dessiccation ne ralentissent pas, mais tendraient plutôt à activer. En tout cas, elles ne détruisent pas les azotates déjà formés.

Il en serait autrement, si la plante, demeurée humide pendant son dépérissement, éprouvait des phénomènes de fermentation et de putréfaction, susceptibles de détruire les azotates.

Au point de vue de l'analyse exacte des phénomènes, on doit remarquer que les observations de ce genre doivent être faites sur des feuilles séparées de la tige, pendant la vie du végétal. Autrement, et dans le cas où on laisserait la plante se dessécher en masse, ou bien se dessécher avec une vitesse inégale pour ses diverses parties, on pourrait être induit en erreur.

Les analyses, en effet, seraient parfois faussées en raison des actions purement physiques et capillaires qui tendent à accumuler les liquides et, par suite, les azotates, dans les feuilles, ou bien dans toute autre région susceptible de devenir le dernier siège de l'évaporation, par l'effet des conditions spéciales de la dessiccation. La proportion des azotates peut alors s'élever dans les feuilles sèches jusqu'à 3,65 centièmes, d'après quelques-unes de nos analyses.

Dans ces conditions anormales, le rapport entre l'eau et l'azotate, au lieu de rester inférieur à un centième, comme dans le tableau ci-dessus, peut même devenir tel que l'azotate de potasse cristallise et s'effleurisse à la surface des feuilles et de la tige ; nous en montrerons plus loin des exemples. Mais ce ne sont pas là des phénomènes, ni des conditions physiologiques.

Les azotates une fois formés subsistent donc dans une plante où la vitalité s'éteint.

Au contraire, si l'on exalte les phénomènes de réduction, corrélatifs de la formation des parties vertes, les azotates diminuent et tendent à disparaître.

C'est ce que montrent les analyses suivantes :

	Plante humide.	Plante sèche.	Azotate de potasse — Poids absolu.	Azotate de potasse — Poids relatif.	Azotate de potasse — Rapport à l'eau.
	gr.	gr.	gr.		
9. 22 juin. Plante n'ayant pas sensiblement d'inflorescences......	213,0	20,65	0,076	0,37	0,04
11. 7 sept. Plante privée systématiquement d'inflorescences pendant sa végétation.	262,4	47,16	Traces	»	»

On peut comparer ces chiffres avec ceux fournis par une plante pourvue d'inflorescences, ces dernières ayant été simplement écartées des analyses.

	Plante humide.	Plante sèche.	Azotate de potasse — Poids absolu.	Azotate de potasse — Poids relatif.	Azotate de potasse — Rapport à l'eau.
	gr.	gr.	gr.		
10. 30 juin. Inflorescences écartées des analyses.	63,87	17,124	0,341	2,0	0,8

	Azotate de potasse. — Rapport centésimal de son potassium au potassium total.	Azotate de potasse. — Rapport de son azote à l'azote albuminoïde.	Azotate de potasse. — Rapport au poids de l'extrait.
9. 22 juin. Plante n'ayant pas d'inflorescences..........	2,85	3,0	1,2
11. 7 sept. Plante privée systématiquement d'inflorescences...............	0,0	0,0	0,0

Comparons encore avec une plante normale, en écartant seulement les inflorescences des analyses.

	Azotate de potasse. — Rapport centésimal de son potassium au potassium total.	Azotate de potasse. — Rapport de son azote à l'azote albuminoïde.	Azotate de potasse. — Rapport au poids de l'extrait.
10. 30 juin. Inflorescences écartées.	18,7	35,2	9,0

Ces faits s'expliquent, si l'on remarque que la consommation de l'azote, par suite de la formation des albuminoïdes et corps congénères, ne se manifeste pas seulement pendant la floraison et la fructification ; elle a lieu aussi lorsque le développement des parties vertes devient prépondérant, comme il arrive dans les pieds demeurés longtemps sans inflorescences (22 juin) ; ou mieux encore, dans les pieds privés systématiquement d'inflorescences (7 septembre), de façon à éliminer l'influence de la fonction de reproduction. Dans ce cas, la plante est touffue et vigoureuse ; mais les azotates disparaissent presque complètement.

Ce résultat est d'autant plus net que les choses se passent tout autrement dans la végétation normale, comme le montre l'expérience n° 10, dans laquelle on s'est borné à écarter les inflorescences du résultat des analyses. Cette expérience, relative à une végétation normale, met en pleine évidence le rôle exercé par le développement excessif des parties vertes, relativement aux azotates.

On voit par ces détails que si la culture de la Bourrache était dirigée en vue de la production du salpêtre, il y aurait avantage à multiplier les pieds semés et à en arrêter le développement vers les débuts de la floraison. C'est ce que confirme aussi l'étude des Amarantacées, comme il sera dit tout à l'heure.

Ajoutons enfin que la production des azotates exige que la plante ait une certaine vigueur. Par exemple, on n'en rencontre pas dans le blé semé dans l'eau distillée et développé au milieu d'une assiette : il forme cependant des tiges vertes dans ces conditions ; mais la végétation ne poursuit pas son cours jusqu'au bout, et elle n'arrive pas à la floraison.

Les azotates peuvent donc disparaître dans une plante sous

deux influences contraires; ils peuvent disparaître d'abord par suite d'un excès de vitalité, l'azote étant consommé dans la formation des albuminoïdes, en raison de la fructification, ou en raison d'un développement excessif des parties vertes. Ils peuvent encore disparaître dans une plante malade ou morte, surchargée d'eau et éprouvant des phénomènes locaux ou généraux de putréfaction.

Poussons plus loin cette discussion des phénomènes. Les analyses faites sur les pieds de Bourrache étiolés, ainsi que sur ceux dont l'inflorescence tarde à se manifester (22 juin), montrent que, lorsque la plante souffre, les principes albuminoïdes tendent à disparaître, ou plutôt cessent de se produire, avant que les azotates aient eux-mêmes disparu.

En d'autres termes, les fonctions de réduction qui président à la formation des parties vertes, formation corrélative de celle des albuminoïdes, diminuent avant les fonctions d'oxydation, qui président à la formation des acides organiques, de l'acide carbonique et des azotates.

Cela s'explique, si l'on remarque que la formation des parties vertes exige un travail propre et une absorption de chaleur, dus à l'intervention des énergies étrangères à la plante (énergies lumineuses). Ce travail est développé par l'intervention des mécanismes spéciaux et très délicats qui président à la fonction chlorophyllienne. Au contraire, les phénomènes d'oxydation sont produits avec dégagement de chaleur et par le seul concours des énergies chimiques, immanentes dans le système qui est constitué par la plante elle-même jointe à l'oxygène de l'air. Ces phénomènes peuvent donc continuer à se manifester, même dans une plante où les actions réductrices sont suspendues, ou tout au moins diminuées.

Les déductions et conséquences tirées de l'étude de la

Bourrache sont confirmées par celles des Amarantes, ainsi que nous allons l'établir par une étude détaillée de la végétation de ces plantes, génératrices essentielles de salpêtre.

II. — *Amarantus caudatus.*

La marche générale de la végétation de cette espèce a été définie, pour la plante totale, dans le tome II.

Les cultures et les analyses ont été faites simultanément avec celles relatives à la Bourrache. Nous allons présenter les résultats sous la même forme, en les résumant dans deux tableaux.



PREMIER TABLEAU

Nos d'ordre.	Date.	État.	Plante. Poids humide.	Plante. Poids sec.	Azotate. Poids absolu.	Azotate. Poids relatif sur 100 parties de plante sèche.	Azotate. Rapport au poids de l'eau.
			gr.	gr.			
1.....	(1883).	Graine....................	0,00074	0,00063	Presque insensible.	»	»
2.....	26 avril.....	Plantule.................	0,0107	0,00127	0gr,000097	1,6	1,0
3.....	29 mai.......	Végétation commençante...	4,634	0,610	0gr,0627	4,4	0,7
4.....	30 juin.......	Floraison commençante...	104,70 (1)	16,15	0gr,924	5,7	1,2
5.....	11 septembre.	Floraison.................	502,0	177,8	0gr,394	1,0	0,6
6.....	19 octobre...	Fructification et dessiccation commençante.......	349,5	287,9	7gr,430	3,1	2,5

(1) On a mis à part une grosse racine pivotante, qui n'a pas été comptée.

SECOND TABLEAU

Nos d'ordre.	Dates.	État.	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au poids du potassium total de la plante.	Rapport centésimal de l'azote de l'azotate au poids de l'azote albuminoïde.	Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait total.
1..........	(1883).	Graine.........................	»	»	»
2..........	26 avril..........	Plantule.........................	62	61	21
3..........	29 mai...........	Végétation commençante.........	22	24	20
4..........	30 juin...........	Débuts de la floraison..........	31	17	26,5
5..........	11 septembre.....	Floraison.........................	2,7	3	1,9
6..........	19 octobre.......	Fructification et dessiccation commençante.....................	8,6	11,6	7,7

D'après ces tableaux :

1° Le poids absolu de l'azotate croît jusqu'à la floraison ; puis il redescend jusqu'à un minimum, par suite de l'évolution génératrice ; ensuite il augmente de nouveau, et vers la fin son poids absolu s'élève au maximum.

Cependant, cet accroissement du poids de l'azotate à la fin (3,1) répond surtout à l'accroissement général de la plante ; car la proportion centésimale de ce sel demeure inférieure à celle qu'elle avait atteinte d'abord (5,7). Ce sont les mêmes résultats que la Bourrache (p. 97).

2° Aux débuts, dans la plantule, les deux tiers du potassium existent sous forme d'azotate, tiré du sol ou produit par la plante. Cet azotate est probablement alors emprunté au sol, dont il forme le sel soluble le plus diffusible.

Mais la répartition du potassium se modifie ensuite dans la plante, et la dose relative de ce métal contenue dans l'azote diminue malgré l'accroissement de l'azotate. Elle diminue à la fois comme poids absolu, et comme poids relatif : ce qui s'accorde avec cette circonstance qu'une grande partie du nouvel azotate n'est pas tirée en nature du sol. Autrement, il devrait, dans tous les cas, demeurer proportionnel, ou à peu près, au poids du potassium absorbé par la plante.

La dose relative du potassium de l'azote, comparée au potassium total, diminue, en même temps que l'azotate lui-même, pendant la floraison, pour remonter à la fin ; toujours en même temps que la proportion de ce sel. Mais même alors elle ne forme pas au delà du douzième du potassium total ; tandis qu'elle en constituait près des deux tiers aux débuts.

3° Le rapport entre l'azote contenu dans l'azotate et l'azote albuminoïde est maximum dans la plante. Il baisse graduellement pendant le développement de la fleur, par suite de la

formation du protoplasma ; puis il remonte jusqu'au neuvième environ, à la fin de la vie du végétal. Ce sont toujours les mêmes phénomènes généraux que dans la Bourrache.

4° Quant au rapport absolu du poids du salpêtre à celui des principes solubles, il varie dans l'*Amarantus caudatus*, à peu près comme dans la Bourrache ; à cela près que le jus de l'Amarante est plus riche en azotate. En effet, le salpêtre forme le cinquième de l'extrait au début ; il s'élève même jusqu'au quart, aux débuts de la floraison. Il tombe alors à 2 centièmes, par suite de la formation prépondérante des albuminoïdes aux dépens de l'azote ; pour remonter à 7,7 centièmes, vers la fin de la végétation.

La signification de ces analyses est la même en définitive que pour la Bourrache : il suffira donc de renvoyer aux développements donnés précédemment à l'occasion de cette plante. Les conclusions auxquelles on est ainsi conduit vont être de plus en plus confirmées par l'étude des autres espèces végétales.

III. — *Amarantus nanus.*

La marche générale de la végétation de cette espèce a été définie pour la plante totale dans le tome II.

Deux tableaux résument nos analyses, au point de vue des azotates :

PREMIER TABLEAU

Nos d'ordre.	Dates.	État.	Plante. Poids sec.	Plante. Poids humide.	Azotate. Poids absolu.	Azotate. Poids relatif sur 100 parties de plante sèche.	Azotate. Rapport au poids de l'eau
			gr.	gr.			
1.....	(1883).	Graine....................	0,00066	0,00079	Presque insensible.	»	»
2.....	29 mai.......	Végétation commençante...	0,518	3,520	0gr,0069	1,35	0,2
3.....	22 juin.......	Débuts de la floraison......	4,75	23,63	0gr,103	2,0	0,6
4.....	30 juin.......	Autre.....................	15,34	95,53	0gr,320	2,1	0,4
7.....	7 septembre.	Fructification..............	123,1	370,92	2gr,658	2,2	0,5

SECOND TABLEAU

Nos d'ordre.	Dates.	État.	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au poids du potassium total.	Rapport centésimal de l'azote de l'azotate au poids de l'azote albuminoïde.	Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait total.
1..........	(1883).	Graine..........................	»	»	»
2..........	29 mai...........	Végétation commençante.........	12,5	66	63
3..........	22 juin..........	Débuts de la floraison............	18	9	12
4..........	30 juin..........	Autre...........................	11	13	10
5..........	7 septembre.....	Fructification....................	32,7	18	2,1

La graine ne contenait que des traces d'azotate. Celui-ci s'est accru progressivement, son poids relatif ne surpassant pas d'ailleurs 2 centièmes et demeurant ensuite presque stationnaire. Cette circonstance semble liée à ce fait que les inflorescences existaient dès le 29 mars. En septembre leur prépondérance est énorme ; or ce sont là des conditions différentes de celles que l'on observe sur les espèces précédentes ; elles semblent corrélatives de la dose de salpêtre dans l'*Amarantus nanus*. En effet, la proportion relative de l'azotate dans cette espèce ne surpasse guère 2 centièmes. Elle est alors fort inférieure à l'*Amarantus caudatus*, où elle s'élève jusqu'à 5,7 centièmes et demeure, même à la fin, égale à 7,1 centièmes. Dans l'*Amarantus nanus*, la proportion relative du salpêtre diminue, en raison de l'activité des fonctions de reproduction et, par suite, de la formation du protoplasma et des principes azotés, lesquels prennent pour eux l'azote des azotates.

Observons seulement que dans l'*Amarantus nanus*, vers la fin de la végétation, l'azotate contient près du tiers de potassium total et il renferme un cinquième de l'azote des matières solubles.

IV. — *Amarantus giganteus.*

La marche générale de la végétation a été définie dans cette espèce pour la plante totale, dans le tome II.

Voici les tableaux des analyses relatives aux azotates :

PREMIER TABLEAU

Nos d'ordre.	Dates.	État.	Plante. Poids humide.	Poids sec.	Azotate. Poids absolu.	Poids relatif sur 100 parties de plante sèche.	Rapport au poids de l'eau.
			gr.	gr.			
1.....	(1883).	Graine..................	0,00076	0,00064	Insensible.	»	»
2.....	26 avril......	Plantule..................	0,0067	0,0022	»	»	»
3.....	29 mai.......	Végétation commençante..	0,438	0,092	0gr,00445	4,8	1,3
4.....	22 juin.......	Floraison................	13,51	3,104	0gr,0393	1,3	0,4
5.....	10 juillet (1)..	»	657,61	77,8	4gr,043	5,2	0,07
6.....	17 septembre.	Floraison................	1600,0	415,2	10gr,02	2,4	10,8
7.....	19 octobre ...	Fin de la végétation.......	384,40	318,3	16gr,28	5,15	25,1

(1) Les inflorescences n'ont pas été analysées, ni comptées dans le poids de la plante.

SECOND TABLEAU

Nos d'ordre.	Dates.	État.	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au poids du potassium total.	de l'azote de l'azotate au poids de l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait total.
1..........	(1883).	Graines......................	»	»	»
2..........	26 avril..........	Plantule........................	»	»	»
3..........	29 mai...........	Végétation commençante..........	29,0	23,0	20,6
4..........	22 juin...........	Floraison.......................	11,0	16,7	7,5
5..........	10 juillet.........	Idem	29,0	30,5	19,0
6..........	17 septembre.....	Floraison.......................	26,0	24,3	17,6
7..........	19 octobre.......	Fin de la végétation..............	71,0	57,0	47,0

Les azotates n'ont apparu qu'au moment où la plante, d'abord stationnaire, a pris un développement rapide; développement auquel les inflorescences de la plante ont d'ailleurs participé dès son début. Dans son état final, la plante est des plus riches en salpêtre (5,15 centièmes), et le salpêtre contient alors les deux tiers du potassium; précisément comme il est arrivé pour la plantule aux débuts (*Amarantus caudatus*). Mais, aux débuts, il s'agissait d'une trace d'azotate presque impondérable et tirée vraisemblablement du sol en nature. Tandis qu'à la fin la dose de l'azotate est considérable et sa formation a eu lieu principalement au sein de la plante. Vers cette époque, l'azotate de potasse renferme aussi le tiers de l'azote total, et il forme la moitié de l'extrait. A ce moment d'ailleurs, la plante se dessèche et meurt : le salpêtre y cristallise simultanément, comme le montre la proportion de l'eau. Aussi explique-t-on aisément que ce sel puisse venir s'effleurir à la surface extérieure des divers organes.

V. — *Amarantus melancolicus*.

La marche générale de la végétation dans cette espèce a été définie, pour la plante totale, dans le tome II.

Voici les tableaux des analyses relatives aux azotates :

PREMIER TABLEAU

Nos d'ordre.	Dates.	État.	Plante		Azotates		
			Poids humide.	Poids sec.	Poids absolu.	Poids relatif sur 100 parties de la plante sèche.	Rapport au poids de l'eau.
			gr.	gr.	gr.		
2......	26 avril........	Plantule	0,00597	0,00177	0,000039	2,2	0,9
3......	27 mai.........	Débuts.............	1,143	0,286	0,0036	1,9	0,6
4......	16 juillet.......	Avant floraison.....	64,0	8,52	0,374	4,4	0,7
5......	7 septembre..	Id.	843,0	134,2	9,303	6,0	1,2
6......	3 octobre.....	Floraison chétive (1).	246,1	56,9	1,728	3,0	0,9
7......	19 octobre... .	Dessiccation sur pied (2).........	56,44	13,44	0,238	1,8	0,6

(1) Rappelons qu'il s'agit ici d'un autre pied, dont la végétation a été moins active que celle du précédent.
(2) Ce pied était très chétif.

SECOND TABLEAU

Nos d'ordre.	Dates.	État.	Rapport centésimal		
			du potassium de l'azotate au poids du potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote des albuminoïdes	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
2..........	26 avril....	Plantule.................	16,0	7,6	8,0
3..........	27 mai...........	Débuts..................	»	6,0	5,0
4....	16 juillet.........	Avant floraison..........	23,9	21,0	13,0
5..........	7 septembre.....	Id.	44,6	41,7	32,0
6..........	3 octobre.......	Floraison ébauchée......	26,0	22,0	13,0
7..........	15 octobre.......	Dessiccation sur pied....	19,4	14,4	12,6

La plante, se développant sans fleurir, a atteint son maximum d'azotate, lequel contenait alors près de la moitié du potassium, ainsi que de l'azote albuminoïde, etc.

Le dépérissement des pieds qui ont fructifié plus tard a concouru, aussi bien que la reproduction de la plante, à abaisser le taux du salpêtre.

VI. — *Amarantus pyramidalis.*

La marche générale de la végétation dans cette espèce a été définie, pour la plante totale, dans le tome II.

Voici les tableaux des analyses relatives aux azotates :

PREMIER TABLEAU

Nos d'ordre	Dates.	État.	Plante — Poids humide.	Plante — Poids sec.	Azotates — Poids absolu.	Azotates — Poids relatif sur 100 parties de la plante sèche.	Azotates — Rapport au poids de l'eau.
			gr.	gr.			
2........	26 avril.........	Plantule................	0,00142	0,00102	non dosable.		
3........	16 juillet.........	Floraison à peine ébauchée..................	647,3	81,58	5,184	6,42	0,9
4........	7 septembre....	Floraison.............	3955,0	1077,68	8,416	0,78	0,3

SECOND TABLEAU

Nos d'ordre.	Dates.	État.	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au poids du potassium total.	Rapport centésimal de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
2...........	26 avril.........	Plantule....................	»	»	»
3...........	16 juillet........	Floraison à peine ébauchée.	39	38	3,1
4...........	7 septembre....	Floraison..................	10	14	4,4

La proportion absolue des azotates a été croissante; mais elle a crû bien moins vite que le développement du végétal. Il en résulte que le rapport initial est tombé au neuvième de sa valeur, lors de la floraison complète.

VII. — *Amarantus bicolor.*

La marche générale de la végétation dans cette espèce a été définie, pour la plante totale, dans le tome II.

Voici les tableaux des analyses relatives aux azotates :

PREMIER TABLEAU

Nos d'ordre.	Dates.	État.	Plante. Poids humide.	Plante. Poids sec.	Azotate. Poids absolu.	Azotate. Poids relatif sur 100 parties de la plante sèche.	Azotate. Rapport au poids de l'extrait.
			gr.	gr.	gr.		
2	26 avril	Plantule	0,0044	0,0022	non appréciable.		
3	29 mai	Végétation commençante.	0,2738	0,0527	0,00154	2,0	0,7
4	7 septembre	Avant la floraison (1)	933,0	140,72	6,409	4,5	0,8
5	3 octobre	Débuts de la floraison (2).	59,31	16,09	0,269	1,66	0,6

(1) Plante vigoureuse.
(2) Plante chétive et flétrie.

SECOND TABLEAU

Nos d'ordre.	Dates.	État.	Rapport centésimal du poids du potassium de l'azotate au poids du potassium total.	Rapport centésimal de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	Rapport de l'azotate au poids de l'extrait.
2	26 avril	Plantule	»	»	»
3	29 mai	Végétation commençante	27	13	14,2
4	7 septembre	Avant floraison	38	33	17
5	3 octobre	Débuts de la floraison	10	20	6,7

L'azotate, d'abord croissant, a diminué lors de la floraison; peut-être en raison du caractère chétif du pied qui a fleuri, plutôt par épuisement que par suite d'un développement normal.

VIIbis. — *Amarantus sanguineus.* — *Amarantus paniculatus.* — *Amarantus speciosus :* variétés développées en même temps que le *bicolor.*

Sur le développement de ces variétés et leur composition générale dans la plante totale, *voir* tome II.

Voici les tableaux d'analyses relatives aux azotates :

16 juillet.

		Azotate			Rapports pour		
État.	Plante sèche.	Poids absolu.	Poids relatif pour 100 parties (sec).	Rapport au poids de l'eau.	K.	Az.	Extrait.
	gr.	gr.					
Amarantus sanguineus	26,1	0,273	1,0	0,3	10	7	5,0
Amarantus paniculatus........	9,0	0,171	1,9	0,2	12	10	6,5
Amarantus speciosus.........	105,6	3,895	3,7	1,5	33	13	2,7

VIII. — *Célosie panachée.*

La marche générale de la végétation dans la plante totale, pour cette espèce et pour les deux variétés en lesquelles elle s'est dédoublée, a été exposée dans le tome II.

PREMIER TABLEAU

Nos d'ordre.	Dates.	États.		Plante. Poids humide.	Plante. Poids sec.	Azotate. Poids absolu.	Azotate. Poids relatif sur 100 parties de la plante sèche.	Azotate. Rapport au poids de l'eau.
				gr.	gr.	gr.		
1	(1883)	Graine		»	»	»	»	»
2	26 avril	Plantule		0,009	0,0039	Sensiblement nul.		
3	29 mai	Avant floraison		0,763	0,085	0,0014	1,7	0,2
4	30 juin	Variété jaune	Débuts de floraison.	6,36	2,05	0,021	1,0	0,4
4 *bis*	»	Variété rouge	Débuts de floraison.	9,01	2,29	0,038	1,7	0,8
5	3 octobre	Variété jaune	Floraison	58,37	14,24	0,133	1,0	0,5
5 *bis*	»	Variété rouge	Floraison	55,26	14,34	0,068	0,5	0,2
6	19 octobre	Variété jaune		42,81	11,33	0,223	2,0	0,8
6 *bis*	»	Variété rouge		125,45	32,77	0,390	1,2	0,4

SECOND TABLEAU

Nos d'ordre.	Dates.	États.	Rapport centésimal du poids du potassium de l'azotate au potassium total.	Rapport centésimal de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
3	29 mai		14,0	10	8,0
4	30 juin	Variété jaune	7,4	10	5,5
4 *bis*	»	Variété rouge	14,0	20	8,0
5	3 octobre	Variété jaune	»	8	4,3
5 *bis*	»	Variété rouge	»	5	2,0
6	19 octobre	Variété jaune	24,0	20	12,6
6 *bis*	»	Variété rouge	16,0	9	7,0

La Célosie se rapproche de l'*Amarantus nanus*, au point de vue de la marche comparée entre la végétation et la formation des azotates : ce qui nous dispense d'y insister, si ce n'est pour montrer la concordance des résultats.

IX. *Grande Consoude.*

Sur la marche de la végétation dans la plante totale, *voir* tome II.

Voici le tableau des analyses d'azotates :

Nos d'ordre.	Plante humide.	Plante sèche.	Azotate. Rapport à 100 parties de plante sèche.	Azotate. Rapport au poids de l'eau.
27 mai........	68gr,6	17gr,16	0,02	0,007

Cette proportion est trop faible pour qu'il y ait lieu d'en tirer aucune conséquence générale.

X. — *Luzerne.*

Sur la marche de la végétation dans la plante totale, *voir* tome II.

Voici le tableau des analyses relatives aux azotates :

Nos d'ordre.	État.	Plante humide.	Plante sèche.	Azotate. Poids absolu.	Azotate. Rapport à 100 parties de plante sèche.	Azotate. Rapport au poids de l'eau.
		gr.	gr.	gr.		
1...	25 juin.......	3,049	0,616	0,00018	0,041	0,008
2...	3 octobre (1).	8,34	2,626	0,0038	0,172	0,06

Le 25 juin, l'azotate renfermait 0,4 centième du potassium

(1) Regain.

total et une dose d'azote égale à 0,2 centième de l'azote albuminoïde. Il formait alors 1,5 centième du poids de l'extrait.

Le 3 octobre, l'azotate contenait 3,2 centièmes du potassium total et une dose d'azote égale à 1,1 centième de l'azote albuminoïde. Il formait alors 0,84 centième du poids de l'extrait.

Les résultats fournis par l'étude des diverses plantes que nous venons d'énumérer confirment en général ceux qui ont été observés sur la Bourrache. Nous en avons fait à plusieurs reprises la remarque dans le cours de ce chapitre. Il suffira donc de renvoyer aux développements que nous avons donnés sur les conséquences physiologiques et chimiques des analyses relatives à la Bourrache pour caractériser la végétation de la plante dans son ensemble, envisagée dans ses rapports avec la formation de l'azotate de potasse.

DEUXIÈME PARTIE

Les azotates dans les différentes parties des plantes.

Comment le salpêtre se distribue-t-il dans la plante aux diverses périodes de la végétation et quelle est sa relation avec la proportion totale des éléments fondamentaux qui entrent dans sa constitution, tels que le potassium et l'azote : nous voulons dire la proportion de cet élément contenue simultanément dans les feuilles, la tige, la racine et les fleurs? C'est ce que nous allons examiner, en donnant successivement nos analyses relatives à la Bourrache (*Borrago officinalis*) et aux neuf autres espèces que nous avons étudiées méthodiquement à partir de l'époque où les diverses parties ont pu être séparées.

I. — *Bourrache* (*Borrago officinalis*).

L'étude des poids relatifs des diverses parties de cette plante, ainsi que celle de la répartition des principes immédiats dans chacune de ses parties, ont été présentées dans le tome II.

Nous allons exposer maintenant la répartition des azotates, à partir de l'époque où la plante a présenté un poids suffisant pour qu'il fût possible d'analyser les divers organes séparément.

Voici les tableaux de nos analyses :

3. *Débuts de la végétation*, 29 *mai*.

Poids de la plante sèche............	1gr,4195
» humide..........	13gr,625

PREMIER TABLEAU

Les colonnes relatives au potassium, à l'azote, à l'extrait, à l'eau, expriment les mêmes rapports que ceux définis plus haut.

	Plante. — Poids sec.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles........	1,015	0,0053	0,5	0,08
Tiges..........	0,3575	0,0269	7,6	0,6
Racines........	0,047	0,0026	5,4	0,8
Plante totale.	1,4195	0,0348	2,5	0,3

DEUXIÈME TABLEAU

Voici le second tableau : il contient les rapports relatifs au potassium, à l'azote, à l'extrait, dans la partie examinée :

	Rapport centésimal		
	du potassium de l'azotate au poids du potassium total.	de l'azote de l'azotate au poids de l'azote des albumin.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait
Feuilles..............	5,9	1,8	4,2
Tiges...................	44,6	46,8	25,0
Racines..........	65,3	54,7	27,2
Plante totale.........	22,6	9,5	15

TROISIÈME TABLEAU

Ajoutons enfin les chiffres suivants, qui montrent la répartition du salpêtre, rapporté à 100 parties, dans la plante :

Feuilles................................	3,9
Tiges, pétioles et nervures..............	56,1
Racines.................................	40,0
Plante totale..............	100,0

Ainsi, aux débuts de la végétation :

Les azotates sont surtout concentrés dans la tige, siège principal de leur formation, laquelle en renferme le maximum, — relatif aussi bien qu'absolu, — tandis que la racine en contient moins : ce qui montre bien que les azotates contenus dans la Bourrache ne viennent pas du sol, du moins en totalité.

La concentration des jus aqueux est différente aussi dans la tige et dans la racine ; ce qui confirme l'opinion précédente. En effet, si les azotates étaient tirés entièrement du sol, en même temps que l'eau, la richesse des jus en azotates devrait être sensiblement la même dans la racine et dans la tige : les communications de l'une à l'autre étant immédiates, et l'évaporation n'ayant pas eu le temps de se produire d'une manière sensible dans cette dernière.

Dans la feuille, au contraire, les azotates tendent à disparaître, étant transformés en principes protéiques, par suite

des actions réductrices qui s'y exercent : cette diminution des azotates dans la feuille a été remarquée, en effet, par tous ceux qui ont étudié l'existence de ces sels dans les végétaux.

Observons encore que dans la Bourrache, aux débuts de la végétation, l'azote des azotates forme environ la moitié de l'azote protéique dans la tige et la racine ; tandis qu'il n'en atteint pas les 2 centièmes dans la feuille : ce qui est conforme à l'induction précédente.

L'azotate contient à ce moment les deux tiers du potassium total, dans la racine; moitié, dans la tige ; 6 centièmes seulement, dans les feuilles. Cependant celles-ci renferment une dose absolue de potassium maximum, la dose relative de cet élément s'y trouvant égale à la moitié de ce qu'elle est dans la tige.

De même, l'azotate de potasse forme le quart des matériaux solubles dans la tige et les racines ; tandis que dans les feuilles, il n'en forme que 4 centièmes.

Tous ces résultats concordent dans leur signification générale.

4. *Débuts de la floraison*, 12 *juin*.

La plante totale sèche.............. 2gr,127
» humide............. 25gr,509

PREMIER TABLEAU

	Plante.	Azotates.		
	Poids sec.	Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles..........	0,824	0,00735	0,9	0,12
Tige.............	0,3665	0,0367	10,1	0,5
Inflorescences...	0,5352	0,000	0,0	»
Racines.........	0,3052	0,0416	7,9	0,6
Radicelles.......	0,096	0,0023	2,2	0,5
Plante totale..	2,127	0,0879	4,2	0,4

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal		
	[illegible] de l'azote au poids [illegible] total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles	[illegible]	6,3	7,5
Tige	15,5	42,0	23,8
Inflorescences	»	»	»
Racines	[illegible]	45,8	30,3
Radicelles	30,0	»	14,8
Plante totale	14,1	29,0	16,6

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles	4,2
Tiges	48,0
Racines	37,6
Radicelles	10,2
Inflorescences	0,0
Plante totale	100,0

Les azotates prédominent encore dans la racine et dans la tige, d'une façon absolue et surtout d'une façon relative. La tige en renferme le plus; ce qui montre bien qu'ils ne viennent pas de la racine, du moins en totalité.

Le travail de la floraison est, à ce moment, tellement actif que les fleurs ne contiennent pas trace d'azotates, tout l'azote du salpêtre étant changé en principes protéiques à mesure qu'il arrive dans ces organes. De même, les feuilles renferment moins de 1 centième d'azotate; tandis qu'elles contiennent seize fois plus d'azote sous forme de principes albuminoïdes.

Le poids des principes protéiques contenus dans chaque partie du végétal envisagée séparément s'élève à ce moment (*voir* tome II, p. 96) à 19 centièmes du poids sec des

fleurs, et à 23 centièmes de celui des feuilles. Tandis que, dans la tige et la racine, ils constituent seulement 6.6 centièmes du poids sec; 5,9 dans les radicelles.

Insistons sur ce dernier point.

L'analyse des radicelles a pu être faite séparément, à ce degré de la végétation. Elle jette un jour nouveau sur la formation des azotates. En effet, les radicelles, qui sont l'organe de l'absorption immédiate des liquides contenus dans le sol, renferment seulement 2,2 centièmes d'azotates; tandis que la dose des azotates croît, à mesure que les sucs s'élèvent au sein de la plante, par suite de la marche de la sève. Dans le corps de la racine d'abord, qui est une véritable tige souterraine et participe à certains égards des mêmes fonctions, les azotates forment 7,9 centièmes du poids; puis, dans la tige, ils s'élèvent jusqu'à la proportion de 10,1 centièmes.

La proportion entre l'azotate et l'eau est à peu près la même dans ces trois régions.

Au contraire, la dose de l'extrait, double dans la racine de ce qu'elle est dans les radicelles, atteste les travaux chimiques spéciaux qui s'y accomplissent. Le rapport du poids de l'azotate à celui de l'extrait est double également dans la racine de ce qu'il est dans les radicelles : tandis qu'il devrait être moindre, si l'azotate était tiré du sol. Dans cette hypothèse, sa proportion demeurerait la même; or celle des principes solubles et extractifs va sans cesse en augmentant : le rapport entre ces deux quantités devrait donc s'abaisser, tandis qu'au contraire il s'élève au profit de l'azotate : ceci est caractéristique.

Toutefois cette relation implique que les azotates se forment plus vite que les principes solubles : ce qui a lieu dans la racine, portion souterraine de la tige; mais ce qui cesse d'être vrai dans la portion aérienne de cette même tige, ou

[illegible] progressivement [illegible]. En effet, les analyses montrent que, contrairement à ce qui arrive dans la racine, le rapport des azotates à l'extrait diminue dans la tige. Cette diminution s'accentue davantage encore dans les feuilles, par suite de la formation incessante des matières solubles.

Insistons sur ce fait bien connu, que les fonctions de la racine et de la tige ne sont pas radicalement distinctes, au point de vue de la physiologie végétale. Or, nous voyons de même que les causes susceptibles de former les azotates dans la tige aérienne agissent aussi dans la racine. Les analyses des radicelles sont très précieuses à ce point de vue, comme propres à établir entre le sol et la plante une transition, que les premières séries d'analyses ne nous permettaient pas de préciser au même degré. On vient de montrer quelles conséquences il est permis d'en tirer.

L'obscurité dans laquelle se trouve la racine n'est pas un obstacle à cet égard; car elle est favorable à l'action des ferments nitriques, tels que celui de MM. Schlœsing et Müntz. La lumière, au contraire, accélère le développement des parties vertes et, par suite, la transformation des azotates en principes albuminoïdes. En fait, ces derniers renferment à peu près autant d'azote que les azotates dans la racine; ils en contiennent huit fois autant dans les tiges, trente fois autant dans les feuilles : ce qui montre combien leur développement est actif dans cette période de la végétation, c'est-à-dire aux débuts de la floraison.

Donnons encore, comme terme de comparaison, les analyses suivantes :

———

5. *Débuts de la floraison, plante un peu étiolée, 12 juin.*

		gr.
La plante totale pèse à l'état sec.......		2,446
»	» humide..,	33,311

PREMIER TABLEAU

	Plante.	Azotates.		
	Poids sec.	Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles.........	1,307	0,0466	3,65	0,3
Tiges............	0,753	0,0643	8,65	0,5
Racines.........	0,156	0,0103	6,65	0,7
Inflorescences...	0,230	0,0013	0,59	0,07
Plante totale...	2,446	0,1225	5,09	0,4

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport		
	du potassium de l'azotate au poids du potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles............	21,4	15,5	14,1
Tiges..............	28,5	77,6	32,2
Racines............	»	»	35,6
Inflorescences......	0,23	0,08	21,1
Plante totale.....	27,5	32,0	21,6

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles............................	38,4
Tiges...............................	52,3
Racines.............................	8,2
Fleurs..............................	1,1
Plante totale............	100,0

Ainsi les azotates sont maximum dans la tige, à la fois comme poids absolu et comme proportion relative. Cependant la tige est plus aqueuse, à ce point de vue, que la racine.

La comparaison de ces résultats confirme donc le fait de la formation des azotates par la plante. Leur proportion relative est la plus forte ensuite dans les racines; elle est encore notable dans les feuilles, où ils renferment le cinquième du potassium. Les inflorescences représentent le minimum, à cause de la transformation des azotates dans les principes azotés du protoplasma et des organes reproducteurs.

Les périodes suivantes de la végétation sont très caractéristiques.

7. Au 7 septembre, époque de la fructification, la plante pesait 50gr,25 à l'état sec; 188gr,8 à l'état humide; et elle ne contenait plus que 0gr,0114 de salpêtre : soit 0,2 centième, renfermé exclusivement dans la tige.

A ce moment, les feuilles et les inflorescences n'en accusaient plus que des traces; la racine point du tout. Ceci montre bien qu'à cette époque de sa vie la plante ne saurait emprunter les azotates au sol, tandis que les actions qui les produisent dans la tige continuent à agir.

En somme, la formation des principes azotés, destinés à la reproduction, avait fait disparaître, lors de la fructification, la presque totalité des azotates. Ajoutons que ceux-ci ne contenaient plus alors sur 100 que : 0,27 du potassium total (compté comme 100,00 parties. Leur azote répondait à 0,4 de l'azote protéique (s'élevant à 100,00 parties). Enfin le poids des azotates était seulement 0,13, sur 100,00 parties de l'extrait.

8. Le même jour, une autre plante, morte et séchée sur pied, a été mise à part et analysée. Elle pesait 34gr,07, à l'état sec; 40gr,71, à l'état humide.

Les feuilles (6gr,83 sec) ne renfermaient que des traces d'azotate. De même les inflorescences (9gr,68 sec). Les tiges (4gr,63 sec) contenaient encore 0gr,195 d'azotate de potasse,

c'est-à-dire 1,35 centième ; ce sel renfermait les 13,8 centièmes de potassium contenu dans ces organes ; ils y répondaient en même temps à 37,7 centièmes de l'azote protéique et à 5,0 centièmes du poids de l'extrait.

Quant aux racines, elles pesaient 2gr,93 sec ; elles renfermaient 0gr,049 d'azotate de potasse, soit 1,69 centième ; ces azotates eux-mêmes renfermaient les 12,7 centièmes du potassium total de la racine, et ils répondaient à 53,1 centièmes de l'azote protéique. Ils formaient 5,8 centièmes du poids de l'extrait.

Le rapport entre le poids de l'azotate et le poids de l'eau subsistant dans la plante séchée sur pied ne présente plus de signification physiologique. Cependant, il semble utile de le donner, ne fût-ce que comme élément de comparaison. Il s'élevait à 5,7 dans la tige et à 7,8 dans la racine ; ce dernier chiffre est fort voisin de la saturation. L'azotate aurait donc à la rigueur pu s'effleurir à la surface des tiges et des racines, bien que sa proportion absolue y fût en réalité minime.

Examinons enfin la plante privée d'inflorescences, de façon à éliminer l'influence des fonctions de reproduction (t. II, p. 43, 45, 73, 75, 77). Trois groupes d'analyses se rapportent à la Bourrache dans ces conditions :

9. 22 *juin.* — *Inflorescence retardée.*

	gr.
Plante sèche	20,65
» humide	213,00

PREMIER TABLEAU.

	[illegible]	[illegible]	Azotates	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	Rapport au poids de l'eau.
Feuilles	[illegible]	[illegible]	»	»
Tiges	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Pétioles et grosses nervures	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Racines	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Radicelles	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Plante totale	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

DEUXIÈME TABLEAU.

	[illegible]		
	[illegible]	[illegible] albuminoïde.	au poids de l'azotate [illegible] de l'extrait.
Feuilles	»	»	»
Tiges	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Pétioles et grosses nervures	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Racines	[illegible]	»	1,1
Radicelles	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Plante totale	[illegible]	[illegible]	1,3

TROISIÈME TABLEAU

	[illegible] de [illegible] parties de salpêtre.
Feuilles	»
Tiges	3,35
Pétioles et grosses nervures	[illegible]
Racines	[illegible]
Radicelles	[illegible]
Plante totale	[illegible]

Dans ces échantillons, l'activité de la végétation a fait disparaître la majeure partie des azotates ; comme on le reconnaît en comparant ces analyses avec celles du n° 4. Les racines, organes soustraits aux actions réductrices que la lumière développe, sont restées les plus riches. Elles sont

demeurées plus riches que les radicelles, même relativement et quoique celles-ci contiennent le double du potassium sous forme d'azotate : ce qui confirme encore la formation des azotates dans les racines, de préférence aux radicelles.

10. 30 *juin. Inflorescences écartées.*

	gr.
Plante sèche....	17,124
» humide.........................	63,875

Cette expérience est destinée à fournir un terme de comparaison, car elle se rapporte à une plante normale.

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids absolu.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.			
Feuilles...........	5,398	0,0195	0,336	0,7
Tiges et pétioles...	10,070	0,1047	1,07	0,3
Racines...........	1,656	0,0542	3,3	0,8
Plante totale	17,124	0,1784	1,0	0,4

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote de l'albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles..............	3,0	3,8	2,4
Tiges et pétioles......	10,5	2,7	3,7
Racines..............	3,4	78,0	13,7
Plante totale.......	10,0	19,0	5,0

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles.............................	11
Tiges et pétioles...........	59
Racines..............................	30
Plante totale.............	100

Remarques analogues aux précédentes.

11. 7 *septembre. Inflorescences détruites systématiquement pendant deux mois et demi.*

	gr.
Plante sèche	47,16
» humide	262,4

	Plante sèche.	Azotate Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	8,20	0	0	0
Tiges	34,35	0	0	0
Racines	4,61	0,005	0,1	»
Plante totale	47,10	0,005	0,1	0

Ainsi le développement excessif des parties vertes et la vigueur de la végétation correspondante ont fait disparaître à peu près en totalité les azotates. Leur absence, même dans la racine, montre bien qu'ils ne sont pas tirés du sol.

Contrôlons ces résultats par l'analyse des Amarantacées.

II. — *Amarantus caudatus.*

L'étude du poids relatif des diverses parties de cette plante, ainsi que celle de la répartition des principes immédiats, ont été exposées dans le tome II.

Attachons-nous aux azotates.

3. *Débuts,* 29 *mai.*

	gr.
Plante sèche	0,610
» humide	4,634

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	0,299	0,0024	0,8	0,16
Tiges	0,245	0,0204	8,4	1,0
Racines	0,066	0,0049	5,9	1,0
Plante totale	0,610	0,0267	4,4	0,6

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal		
	du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles	0,3	0,1	3,7
Tiges	32,4	6,3	25,0
Racines	49,2	41,8	32,4
Plante totale	21,3	6,5	16,7

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties d'azotate.
Feuilles	5,45
Tiges	55,65
Racines	38,9
Plante totale	100,0

La tige l'emporte ici, au point de vue relatif et absolu de la dose des azotates. La concentration de ces sels, par rapport à l'eau, y est à peu près la même que dans la racine : ce qui montre, comme toujours, la génération des azotates dans la tige. Les feuilles renferment le minimum d'azotate.

Dans la racine, l'azotate contient la moitié du potassium ; un tiers dans la tige, etc.

4. *Débuts de la floraison*, 30 *juin*.

	gr.
Plante totale	16,15
» humide	104,7

PREMIER TABLEAU

		Azotate.		
	Plante sèche.	Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	6,53	0,012	0,2	0,16
Tiges	6,45	0,827	13,0	1,5
Racines	2,57	0,074	2,9	0,5
Inflorescences	0,60	0,010	1,7	1,7
Plante totale	16,15	0,923	5,7	1,1

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal		
	du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles.............	1,2	2,3	1,0
Tiges...............	52,6	196 (1)	30,6
Racines.............	19,3	84	17,7
Inflorescences........	18	22	6,0
Plante totale.......	30,5	85,6	26,5

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties d'azotate.
Feuilles............................	1,1
Tiges...............................	72,9
Racines.............................	16,6
Inflorescences......................	9,4
Plante totale.............	100,0

La formation de l'azotate dans la tige s'accentue ici davantage; mais ce sel tend à disparaître dans les feuilles et les inflorescences. On remarquera que la dose du salpêtre dans la sève de la tige est à peu près double de ce qu'elle est dans la racine : écart excessif qui montre bien que la tige est un siège de formation.

5. *Floraison*, 11 *septembre*.

	gr.
Plante sèche..........................	177,8
» humide.......................	502,20

(1) Ce rapport, supérieur à 100, ne doit pas surprendre ; les poids de l'azote de l'azotate et de l'azote albuminoïde étant évalués séparément et sans qu'on en fasse la somme dans le calcul du rapport.

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotate. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	28,5	0,017	0,06	0,03
Tiges	50,6	0,136	0,3	0,12
Racines	18,45	0,090	0,5	0,3
Inflorescences	80,25	0,151	1,0	0,7
Plante totale	177,8	0,394	1,0	0,5

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles	0,4	0,6	0,3
Tiges	3,4	11,3	2,2
Racines	12,7	20,0	6,9
Inflorescences	25,0	1,8	2,0
Plante totale	2,7	3,0	1,9

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties d'azotate.
Feuilles	5,9
Tiges	26,5
Racines	49,0
Inflorescences	18,6
Plante totale	100,0

L'azotate a rétrogradé, par suite du travail de reproduction qui a changé l'azote en matières protéiques.

6. *Fructification*, 19 *octobre*.

	gr.
Plante sèche	287,9
» humide	349,5

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotate. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport à l'eau.
	gr.	g.		
Feuilles	43,7	0,024	0,06	0,4
Tiges	63,8	0,332	0,52	1,6
Racines	12,3	0,221	1,8	10,8
Inflorescences	168,1	1,177	0,7	4,2
Plante totale	287,9	1,754	0,61	2,8

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles	0,8	0,6	0,44
Tiges	6,0	27	0,64
Racines	24,8	77	26,4
Inflorescences	10,0	8	6,9
Plante totale	8,0	8	2,0

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties d'azotate.
Feuilles	15,4
Tiges	19
Racines	12,6
Inflorescences	67
Plante totale	100,0

La répartition de l'azotate est ici singulière. En effet, son poids absolu est maximum dans les inflorescences ; mais ce résultat est la conséquence du poids absolu de celles-ci, qui était énorme dans ce pied végétal.

La proportion relative est minimum dans les feuilles, comme toujours. La proportion relative est maximum dans les racines, tout en y étant assez faible d'ailleurs. Mais, cir-

constance remarquable, la dose de l'eau dans les racines est telle que le salpêtre devrait s'y trouver à l'état cristallisé ; circonstance qui semblerait incompatible à la fois avec la vie du végétal et avec l'emprunt du salpêtre aux liquides contenus dans le sol. Elle paraît due dès lors à quelque irrégularité de distribution et reflux des jus intérieurs, pendant la marcescence finale ; la plante à ce moment étant déjà presque entièrement desséchée sur pied.

Observons enfin que le poids absolu des azotates est maximum à la fin de la végétation ; mais ceci résulte du développement général acquis par la plante. En effet, ce poids n'est même pas double alors de ce qu'il était le 30 juin, époque où la plante pesait 17 fois moins ; c'est cette dernière époque qui répond au maximum relatif.

III. — *Amarantus nanus.*

L'étude relative à la proportion des diverses parties de cette plante a été exposée dans le tome II, ainsi que l'étude relative à la répartition des principes immédiats.

Voici les analyses concernant les azotates.

2. 29 *mai. Végétation commençante.*

	gr.
Poids de la plante	0,518
» humide	3,520

PREMIER TABLEAU

	Poids sec.	Azotates		
		Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport à l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	0,2695	0,0004	0,13	0,03
Tiges	0,1765	0,0054	3,15	0,4
Racines	0,050	0,0011	2,24	0,5
Inflorescences	0,022	traces	»	»
Plante totale	0,518	0,069	2,4	0,14

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal		
	du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles	1,5	0,5	0,7
Tiges	23,2	22,6	11,7
Racines	21,0	17,0	11,6
Inflorescences	»	»	»
Plante totale	12,5	6,6	6,3

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties d'azotate.
Feuilles	2,4
Tiges	57,0
Racines	40,6
Plante totale	100,0

L'azotate est minimum dans la feuille, maximum dans la tige intermédiaire dans la racine : résultats qui ont à la fois un caractère absolu et relatif. Celui qui concerne la racine est rendu plus frappant, par le fait d'une concentration plus grande de l'azotate dans les jus de la racine.

La tige est aussi plus riche relativement aux matières azotées; ce qui montre bien que les azotates n'y ont pas diminué en se changeant en albuminoïdes, comme il arrive dans la feuille ; ou bien, si ce changement s'est produit dans la tige, il a été plus que compensé par la formation simultanée de l'azotate.



3. 27 *juin. Débuts de la floraison.*

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	1,781	0,003	0,18	0,05
Tiges	1,344	0,072	5,4	0,91
Racines	0,739	0,017	2,2	1,0
Inflorescences	0,886	0,011	1,2	0,3
Plante totale	4,75	0,103	2,2	0,7

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles	1,5	0,8	1,0
Tiges	42,2	64,0	31,0
Racines	33,0	41,0	18,0
Inflorescences	13,7	8,0	5,4
Plante totale	20	10	13,5

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition dans 100 parties de l'azotate.
Feuilles	3,0
Tiges	70,0
Racines	16,5
Inflorescences	10,5
Plante totale	100,0

L'azotate est prépondérant dans la tige, comme poids absolu et comme poids relatif, et il comprend une dose relative du potassium total supérieure à celle qui répond à la racine. On arrive à la même conclusion, si on compare l'azotate aux albuminoïdes ou à l'extrait.

Enfin l'azotate est minimum dans la feuille, conformément à ce qui arrive d'ordinaire.

4. 30 *juin.*

	gr.
Poids de la plante sèche	15,34
» humide..............	95,53

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles............	7,218	0,007	0,09	0,02
Tiges...............	5,561	0,239	4,4	0,6
Racines	1,598	0,056	3,6	1,0
Inflorescences......	0,959	0,018	1,9	0,5
Plante totale	15,336	0,320	2,1	0,4

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles...............	0,5	0,4	0,6
Tiges	19,4	38,9	44,6
Racines...............	29,4	49,7	18,4
Inflorescences.........	16,0	10,5	11,1
Plante totale........	11,1	13,2	10,2

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles..............................	0,9
Tiges.................................	44,2
Racines...............................	35,85
Inflorescences........................	19,05
Plante totale............	100,0

Le poids absolu de l'azotate est maximum dans la tige,

aussi bien que son poids relatif. La racine vient ensuite. Cependant la concentration du jus en azotates et sa richesse en potassium sont plus grandes dans la racine : ce qui constitue une nouvelle preuve de la formation de l'azotate dans la tige, puisque la dose relative et absolue de ce sel y est la plus grande.

L'azotate diminue dans les inflorescences et surtout dans les feuilles, où il ne forme qu'une fraction de plus en plus minime de l'azote total.

Ces résultats sont conformes à ceux de l'analyse 3, qui concerne le végétal à la même période de la végétation.

5. 7 *septembre.* — *Fructification.*

Poids de la plante sèche.............. 123gr,1
» humide............ 370gr,92

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles............	14,01	0,100	0,7	0,5
Tiges..............	16,49	0,670	4,1	1,4
Racines............	3,78	0,096	2,5	2,2
Inflorescences.....	88,79	1,792	1,9	1,0
Plante totale....	123,1	3,658	2,2	1,1

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait
Feuilles................	5,0	9,0	9,0
Tiges..................	44,0	7,6	40,0
Racines................	6,0	55,0	31,0
Inflorescences..........	43,0	14,0	20,0
Plante totale.........	32,7	18,0	20,9

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles	5,0
Tiges	43,9
Racines	62,6
Inflorescences	42,3
Plante totale	100,0

Le poids absolu maximum de l'azotate existe dans les inflorescences, à cause de leur poids énorme ; mais la richesse relative maximum est toujours dans la tige. Là aussi on observe la concentration la plus grande du jus en azotate : c'est encore là que ce sel comprend la plus forte dose de potassium.

Le poids le plus grand de l'azotate (2,65) répond au développement maximum de la plante. Au contraire, le poids relatif du sel (2,1 à 2,2) est demeuré à peu près constant dans cette espèce pendant toute la durée de la végétation.

IV. — *Amarantus giganteus.*

Sur la formation des diverses parties de la plante, et *voir* le t. II ; sur la répartition des principes immédiats.

Voici les tableaux relatifs aux azotates :

3. 29 *mai.* — *Végétation commençante.*

Plante sèche	0gr,092
» humide	0gr,438

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles..........	0,039	0,00014	0,4	0,13
Tiges.............	0,030	0,0018	6,0	1,2
Racines..........	0,008	0,00024	3,0	0,8
Panicules	0,015	0,0012	7,9	2,2
Plante totale...	0,092	0,00338	3,6	0,8

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles................	2,2	1,7	1,6
Tiges..................	33	46,7	25,5
Racines................	29	28	14
Panicules..............	61	35	37
Plante totale.........	29	21	15

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles................................	4
Tiges..........	53
Racines.................................	7
Panicules...............................	36
Plante totale.........................	100

Le maximum absolu et relatif est encore dans la tige ; les feuilles sont au maximum ; les panicules intermédiaires.

4. 22 *juin.* — *Floraison.*

Plante sèche........................ 3gr,104
» humide....................... 13gr,51

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles..........	0,767	0,0015	0,20	0,07
Tiges et pétioles..	1,069	0,0297	2,8	0,7
Racines..........	0,353	0,0020	0,7	0,3
Inflorescences....	0,914	0,0081	0,9	0,3
Plante totale...	3,104	0,0413	1,3	0,4

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal. du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles..............	1,8	2,7	1,1
Tiges.................	29,3	82	19
Racines.	16	14	4
Inflorescences.........	12,5	6,1	4,5
Plante totale........	15	18	8

TROISIÈME TABLEAU

Feuilles..................................	3
Tiges.....................................	72
Racines...................................	5
Inflorescences	20
Plante totale............................	100,0

Prépondérance relative des azotates dans la tige. C'est là aussi que leur concentration dans le jus est maximum.

5. 16 *juillet.*

Plante sèche (1)...................... 77gr,78
» humide....................... 657gr,61

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles............	34,49	0,269	0,8	0,1
Tiges..............	34,51	2,959	8,7	0,9
Racines......... ..	6,17	0,671	10,8	1,1
Radicelles..........	2,61	0,144	5,6	1,1
Plante totale.....	77,78	4,043	5,2	0,7

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait
Feuilles.............	5,3	3,2	3,1
Tiges.........	34,7	77,8	25,9
Racines..............	53,5	100	43
Radicelles...	44,8	57	32
Plante totale..... .	26,9	25,8	15,6

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles..................	6,5
Tiges................................	73
Racines..............................	17
Radicelles...........................	3,5
Plante totale........................	100,0

(1) Les inflorescences, pesant 6gr,7 à l'état sec, ont été mises à part.

La richesse de la tige et de la racine en salpêtre est très grande à ce moment. On remarquera que les radicelles sont relativement plus pauvres que les racines, conformément à ce que nous avons déjà observé (p. 125).

6. *Floraison.* — *17 septembre.*

Plante sèche........................ 415gr,19
» humide........................ 1600gr

PREMIER TABLEAU

	Plante. sèche.	Azotates. Poids absolu.	Azotates. Poids relatif.	Azotates. Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles............	52,00	0,16	0,3	0,1
Tiges..............	150,57	6,90	4,6	1,6
Racines............	14,35	5,70	4,0	1,0
Radicelles..........	13,99	1,760	1,3	0,6
Inflorescences......	184,28	0,55	0,3	0,1
Plante totale.....	415,19	13,31	3,2	1,0

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	Rapport centésimal de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles...............	0,6	2	1,7
Tiges..................	43	143	30
Racines................	32	120	34
Radicelles.............	51	40	12
Inflorescences.........	4	1	3
Plante totale........	33	31	16

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre
Feuilles	1,2
Tiges	45
Racines	38
Radicelles	12
Inflorescences	3,8
Plante totale	100,0

Le maximum relatif et absolu existe toujours dans la tige, ainsi que la concentration la plus forte.

Dans les inflorescences, qui sont extrêmement développées, les azotates sont peu abondants.

7. 19 *octobre*. — *Fin de la végétation.*

Plante sèche 318gr,3
» humide 384gr,0

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	43,38	0,351	0,81	5
Tiges	111,0	2,170	1,95	8
Racines	82,69	0,773	2,36	11
Inflorescences	131,19	1,450	1,11	6
Plante totale	318,3	4,744	1,5	9

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde	du poids de l'azotate au poids de l'extrait
Feuilles	10	6	4,3
Tiges	36	36	30
Racines	35	72	23
Inflorescences	13	10	9
Plante totale	21	17	14

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles	7,5
Tiges	45,8
Racines	16,2
Inflorescences	30,5
Plante totale	100,0

Le poids absolu de l'azotate est maximum dans la tige; le poids relatif l'emporte un peu dans les racines. Mais ces rapports ne sont pas très concluants, parce que la proportion de l'eau est telle, dans l'état de la plante arrivée au terme de sa carrière, qu'une proportion de l'azotate doit cristalliser, à cause de l'état de dessiccation de la plante.

Comparons maintenant la marche successive de la végétation dans cette espèce, au point de vue de la génération des azotates. Le poids absolu de ces sels était maximum à la fin, de même que celui de la plante. Quant au poids relatif, il a varié de 3,6 (29 mai) à 1,3 (22 juin), par suite de l'évolution des parties vertes. Puis il a remonté jusqu'à son maximum 5,2 (10 juillet), pour s'abaisser de nouveau à 3,2 (17 septembre), pendant la période de fructification.

V. — *Amarantus melancolicus.*

Sur la formation des diverses parties de la plante dans cette espèce : et sur la répartition des principes immédiats *voir* t. II.

3. 27 *mai.* — *Débuts de la végétation.*

Plante sèche	0gr,286
» humide	1gr,143

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles.........	0,1880	0,00075	0,4	0,14
Tiges et pétioles.	0,0681	0,0017	2,4	0,67
Racines.........	0,0295	0,0010	3,5	1,4
Plante totale..	0,2856	0,00345	1,3	0,4

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles.............	2,6	1,6	1,6
Tiges................	24,0	24,0	10,5
Racines..	»	35,0	15,0
Plante totale.......	»	6,0	5,0

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles............................	21
Tiges..................................	50
Racines................................	29
Plante totale..........................	100

Le poids absolu de l'azotate est maximum dans la tige. Dans la racine, le poids relatif de l'azotate est un peu plus fort que dans la tige ; mais la concentration y est double.

4. 16 *juillet*. — *Avant la floraison*.

Plante sèche.......................... 8gr,5
» humide...... .... 64gr,0

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles............	5,467	0,049	0,9	0,2
Tiges..............	2,116	0,249	11,9	1,2
Racines...........	0,927	0,076	8,3	1,62
Plante totale.....	8,51	0,374	4,4	0,7

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles................	5,4	3,9	3,7
Tiges..................	52,0	50,6	40,5
Racines................	50,6	43,1	33,2
Plante totale.........	23,9	21,0	13,0

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles................	13
Tiges..................................	67
Racines...............................	20
Plante totale..........................	100,0

Le salpêtre est maximum dans la tige, comme poids absolu et relatif. La concentration est la même dans la tige et dans la racine. Les feuilles sont minimum, comme toujours.

5. 7 *septembre.* — *Avant la floraison.*

Plante sèche.........................	134gr,2
» humide.........................	842gr

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	53,38	1,414	2,66	0,85
Tiges	68,28	7,409	10,8	1,5
Racines	12,50	0,480	3,9	1,0
Plante totale	134,16	9,303	6,9	1,4

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal. du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles	27,1	10,5	13,0
Tiges	51,5	97,0	46,1
Racines	39,2	46,4	27,8
Plante totale	44,6	41,7	32,4

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles	15
Tiges	80
Racines	5
Plante totale	100

La prépondérance des azotates dans la tige s'accentue en ce moment, comme dans la Bourrache. On remarquera que les sucs de la tige sont plus riches en azotates que ceux de la racine.

6. 2 *octobre.* — *Floraison : pied en état médiocre.*

Plante sèche.......................... 56gr,9
» humide.......................... 246gr,1

PREMIER TABLEAU

	[illegible]	Azotates		
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	Rapport au poids de l'eau.
	gr	gr		
Feuilles	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,55
Tiges	[illegible]	[illegible]	3,3	0,67
Racines	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2,5
Inflorescences	[illegible]	[illegible]	[illegible]	2,0
Plante totale ...	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,0

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal		
	du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles	12,[illegible]	[illegible]	6,1
Tiges	[illegible]	[illegible]	15,5
Racines	[illegible]	[illegible]	43,6
Inflorescences	[illegible]	[illegible]	32,1
Plante totale	[illegible]	22,[illegible]	1[illegible],0

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles	16
Tiges	38
Racines	19
Inflorescences	27
Plante totale	100,0

La concentration des jus, suivant les deux extrémités opposées du végétal (racines, inflorescences), est remarquable.

19 *octobre*. — *Fin de la plante* (*chétive*).

Plante sèche.......................... 13gr,37
» humide.......................... 56gr,44

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles.........	3,42	0,050	1,5	0,75
Tiges...........	4,61	0,073	1,6	0,36
Racines.........	0,84	0,008	0,9	0,20
Inflorescences .	4,57	0,107	2,4	0,9
Plante totale..	13,37	0,238	1,8	0,6

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles.............	11,7	10	10,7
Tiges................	12,3	16	10,1
Racines..............	16,6	7	11,3
Inflorescences.......	25,0	20	15,3
Plante totale......	19,4	16	12,6

La dessiccation progressive a amené, par capillarité, un maximum de concentration du liquide dans les sommités de la plante.

VI. — *Amarantus pyramidalis*.

Sur la formation des diverses parties de la plante ; et sur la répartition des principes immédiats, *voir* t. II.

Voici les tableaux des analyses relatifs aux azotates :

3. 16 *juillet.* — *Floraison à peine ébauchée*

Poids de la plante sèche.............. 31gr,58
» humide............ 647gr,3

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles...........	29,75	0,42	1,4	0,3
Tiges.............	40,12	4,21	10,6	1,2
Racines...........	6,59	0,34	5,3	0,9
Radicelles,...... ..	3,50	0,20	5,7	0,9
Inflorescences.....	1,62	0,013	0,8	0,2
Plante totale....	81,58	5,84	6,42	0,9

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote, de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles..............	10,0	5,0	9,3
Tiges................	51,0	96,0	43,0
Racines..............	45,0	63,0	29,5
Radicelles	52,0	50,0	36,0
Inflorescences........	13,3	3,1	3,7
Plante totale.......	38,0	36,9	30,6

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles..................................	5,9
Tiges....................................	44,6
Racines..................................	22,1
Radicelles..............................	24,1
Inflorescences..........................	3,3
Plante totale...................... ...	100,0

Dans la tige, le poids des azotates est à la fois maximum relatif et maximum absolu : elle est deux fois aussi riche que la racine. En même temps, le rapport de l'azotate à l'eau y est supérieur d'un tiers. Les racines et les radicelles ont à peu près le même titre relatif en azotates. Mais ceux-ci ont baissé, comme toujours, dans les feuilles et les inflorescences, par suite de la formation des albuminoïdes.

4. 7 septembre. — Floraison.

Plante sèche........................ 1 077gr,58
» humide.... .... 3955gr

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles..........	261,85	1,621	0,6	0,3
Tiges............	672,33	5,141	0,8	0,3
Racines..........	56,78	0,237	0,4	0,14
Radicelles...... .	33,92	0,593	1,8	0,8
Inflorescences....	52,70	0,554	1,0	0,3
Plante totale...	1077,58	8,146	0,76	0,3

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote, de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles............	3,9	3,28	2,5
Tiges..............	16,4	»	5,5
Racines............	10,5	10,4	2,8
Radicelles..........	38,8	41,9	17,2
Inflorescences	15,4	6,9	3,8
Plante totale.....	10,4	14,1	4,4

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles	13,0
Tiges	16,5
Racines	8,9
Radicelles	39,1
Inflorescences	22,5
Plante totale	100,0

Le poids des azotates a baissé énormément, par suite des progrès de la végétation dans la plante, devenue énorme : par suite leur répartition même a été troublée.

VII. — *Amarantus bicolor.*

Sur la formation des différentes parties de la plante dans cette espèce ; et sur la répartition des principes immédiats, *voir* t. II.

3. 29 *mai.* — *Végétation commençante.*

Plante sèche	0gr,0527
» humide	0gr,2738

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	0,0365	0,0008	2,2	0,6
Tiges	0,0119	0,0004	3,4	0,7
Racines	0,0043	0,00034	8,0	2,0
Plante totale	0,0527	0,00154	3,0	0,7

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal		
	du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles	24	9	12
Tiges	26	20	15
Racines	56	75	28
Plante totale	30	13	15

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles	52
Tiges	26
Racines	22
Plante totale	100

Le maximum absolu et le minimum relatif des azotates sont ici dans les feuilles ; le maximum relatif dans les racines, ainsi que la concentration maximum. Ceci semble indiquer l'influence prépondérante des sels absorbés aux dépens du sol, par la petite plante à ses débuts : observation que nous avons déjà faite à plusieurs reprises.

4. 7 *septembre. — Avant floraison.*

	gr.
Plante sèche	140,72
» humide	933,0

PREMIER TABLEAU.

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	44,74	0,634	1,43	0,4
Tiges	77,14	4,945	6,40	0,9
Racines	18,84	0,830	4,40	0,9
Plante totale	140,72	6,409	4,55	0,8

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal		
	du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles............	[illegible]	5,9	5,5
Tiges..............	[illegible]	71,9	21,8
Racines.....	3[illegible],5	44,4	21,2
Plante totale.....	37,9	32,9	16,8

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles..............................	1[illegible],[illegible]
Tiges.................................	77,1
Racines...	12,9
Plante totale............	100,0

La tige a repris sa prépondérance ordinaire, au point de vue absolu, comme au point de vue relatif. Les feuilles sont minimum à tous égards. La concentration est la même sensiblement dans la tige et les racines. Mais dans la tige, l'azotate renferme une proportion relative de potassium supérieure de moitié à celle de la racine : nouvelle preuve de la formation du sel alcalin dans la tige.

5. *Débuts de la floraison,* 3 *octobre.*

	gr.
Plante sèche............................	16,09
» humide..........................	59,31

Plante chétive et végétation épuisée.

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	2,13	0,017	0,79	0,4
Tiges	10,73	0,027	0,25	0,08
Racines	1,08	0,048	0,44	0,13
Inflorescences	2,15	0,050	2,32	1,2
Plante totale	16,09	0,142	0,88	0,5

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles	8,3	4,5	3,6
Tiges	2,9	5,3	0,9
Racines	12,2	0,4	3,3
Inflorescences	27,1	13,8	11,7
Plante totale	10,0	10,2	3,5

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles	12,0
Tiges	19,0
Racines	33,8
Inflorescences	35,2
Plante totale	100,0

La dose du salpêtre dans la plante et dans chacune de ses parties a baissé énormément, sous la double influence de la reproduction de la plante et de son épuisement vital. La concentration maximum existe dans les inflorescences et

dans la tige : probablement parce que l'évaporation résultant de la marcescence finale a tendu à y porter les liquides.

VII (*bis*). — *Amarantus sanguineus.*

Sur la formation des différentes parties de la plante dans cette variété ; et sur la répartition des principes immédiats *voir* t. II.

16 *juillet.*

	gr.
Poids de la plante sèche	26,14
» humide	107,97

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles............	11,16	0,017	0,15	0,05
Tiges	12,40	0,238	1,92	0,5
Racines	1,46	0,016	1,09	0,4
Inflorescences......	1,12	0,002	0,15	0,07
Plante totale	26,14	0,273	1,04	0,3

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles.............	1,4	0,7	0,8
Tiges	21,2	26,3	8,5
Racines.............	15,2	7,5	7,9
Inflorescences.......	0,3	0,07	0,7
Plante totale......	6,9	4,5	5,1

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles	6,1
Tiges	87,2
Racines	5,9
Inflorescences	0,8
Plante totale	100,0

Maximum relatif et absolu dans la tige. La feuille et les inflorescences, où les azotates se détruisent, sont au minimum

VII (*ter*). — *Amarantus paniculatus.*

Sur la formation des différentes parties de la plante dans cette variété et sur la répartition des principes immédiats, *voir* t. II.

16 *juillet.*

	gr.
Poids de la plante sèche	8,996
» humide	80,51

PREMIER TABLEAU

		Azotates.		
	Plante sèche.	Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	4,638	0,025	0,54	0,1
Tiges	3,238	0,113	3,50	0,3
Racines	1,120	0,033	3,0	0,4
Plante totale	8,996	0,171	1,9	0,2

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal		
	du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles	3,9	2,0	2,1
Tiges	15,4	23,9	9,9
Racines	39,1	31,6	10,0
Plante totale	11,7	9,4	6,5

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles	14,5
Tiges	66,0
Racines	19,5
Plante totale	100,0

Le maximum absolu et relatif des azotates est dans la tige; quoique la concentration soit un peu plus forte dans la racine : ce détail est caractéristique. La feuille est, comme toujours, au minimum.

VII (*quater*). — *Amarantus speciosus.*

Sur la formation des diverses parties de la plante dans cette variété et sur la répartition des principes immédiats, *voir* t. II.

3 *octobre.*

	gr.
Plante sèche	105,6
» humide	379,6

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	9,56	0,096	1,0	0,0
Tiges	20,46	1,672	8,2	0,5
Racines	21,80	0,873	3,8	1,1
Inflorescences	52,77	1,254	2,4	0,9
Plante totale	105,6	3,895	3,7	0,0

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles	12	5	4
Tiges	53	139	59
Racines	42	72	40
Inflorescences	22	16	18
Plante totale	33	33	27

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles	2,5
Tiges	42,9
Racines	22,4
Inflorescences	32,2
Plante totale	100,0

Le maximum relatif et absolu des azotates existe dans la tige, quoique la concentration du jus soit double dans la racine. L'accumulation des azotates dans les inflorescences est remarquable, comme poids absolu et comme concentration du jus.

VIII. — *Célosie panachée.*

Sur la formation des diverses parties de la plante dans cette espèce et sur la répartition des principes immédiats, *voir* le tome II.

Cette espèce s'est dédoublée en deux variétés, jaune et rouge, devenues apparentes au moment de la floraison. Au début (n° 3), les analyses ont porté sur des pieds pouvant appartenir aux variétés mélangées. Mais, depuis la floraison (nos 4 et suivants), les analyses ont été exécutées séparément sur chacune des deux variétés.

3. *Végétation commençante,* 29 *mai.*

	gr.
Poids de la plante sèche	0,085
» humide	0,7635

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	0,0382	0,0001	0,34	0,05
Tiges	0,0313	0,0009	3,0	0,3
Racines	0,0151	0,0004	2,5	0,3
Plante totale	0,085	0,0014	1,7	0,2

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.	de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.	du poids de l'azotate au poids de l'extrait.
Feuilles	3,5	1,5	2,0
Tiges	23,0	21,0	12,0
Racines	16,0	19,0	10,0
Inflorescences	»	»	»
Plante totale	14,0	10,2	7,8

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.
Feuilles	7
Tiges	64
Racines	29
	100,0

La tige renferme le maximum d'azotate, comme poids relatif et absolu ; la feuille, le minimum. La concentration est la même sensiblement dans la tige et dans la racine.

4. Floraison aux débuts, 30 juin.

		gr.
Poids de la plante, variété jaune	sèche	2,05
	humide	6,56
» » rouge	sèche	2,29
	humide	9,01

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.		Azotates. Poids absolu.		Poids relatif.		Rapp. au poids de l'eau.	
	Jaune.	Rouge.	Jaune.	Rouge.	Jaune.	Rouge.	Jaune.	Rouge
	gr.	gr.	gr.	gr.				
Feuilles	0,73	0,85	0,00035	0,0003	0,03	0,03	0,0	0,01
Tiges	0,78	0,83	0,0175	0,035	2,3	4,2	1,1	1,1
Racines	0,30	0,37	0,003	0,002	0,9	0,55	0,3	0,15
Inflorescences	0,24	0,24	0,002	0,0006	0,9	0,26	0,5	0,1
Plante totale	2,05	2,29	0,0209	0,0379	1,0	1,65	0,5	0,6

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.		de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.		du poids de l'azotate au poids de l'extrait.	
	Jaune.	Rouge.	Jaune.	Rouge.	Jaune.	Rouge.
Feuilles	0,4	0,2	0,5	0,4	0,3	0,2
Tiges	15,0	21,0	28,0	4,3	12,0	16,0
Racines	9,0	6,0	»	8,0	4,7	2,5
Inflorescences	0,9	28,0	0,6	18,0	0,3	10,5
Plante totale	6,2	16,4	10,5	21,3	5,5	7,1

[illegible] TABLEAU

	Rapport [illegible]					
	[illegible]		[illegible] azotate [illegible] albuminoïde.		[illegible] poids de l'azotate au poids de l'extrait.	
	[illegible]	Rouge.	[illegible]	Rouge.	Jaune	Rouge.
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	25	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	15
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	8	5
[illegible]		[illegible]	[illegible]	3	1	5
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	8	8

[illegible] TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.	
	Jaune.	Rouge.
[illegible]	3	5
[illegible]	[illegible]	80
[illegible]	[illegible]	5
[illegible]	7	10
Plante totale	100	100

[illegible] variétés de Célosie panachée n'offrent pas de [illegible] caractéristique ; mais la proportion entre l'eau [illegible] grande dans la racine que dans la tige, [illegible] la formation du salpêtre dans cette dernière.

[illegible]X. — *Grande Consoude* (Borraginées).

[illegible] formation des diverses parties de la plante et sur la [illegible] des principes immédiats, *voir* t. II.

[illegible] tableaux relatifs aux azotates.

[illegible] en étant très faible, on n'a pas cru utile de la [illegible] avec celle du potassium ou de l'azotate total de la

27 *mai.*

	gr.
Plante sèche	17,16
» humide	68,6

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	6,40	0,0	0,0	0,0
Tiges, pétioles.	3,25	0,0027	0,085	0,014
Racines	7,51	0,0007	0,01	0,0005
Plante totale.	17,16	0,0034	0,02	0,005

Le maximum des azotates est toujours dans la tige, au point de vue relatif aussi bien qu'au point de vue absolu.

X. — *Luzerne* (Légumineuses).

Sur la formation des diverses parties de la plante et sur la répartition des principes immédiats, *voir* t. II.

Voici les tableaux relatifs aux azotates, dont la dose est minime

25 *juin.*

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.	gr.	
Feuilles	0,228	»	»
Tiges	0,291	0,0002	0,09
Racines	0,097	»	»
Plante totale	0,616	0,0002	0,045

3 *octobre* (Regain).

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	0,59	0,00066	0,10	0,03
Tiges	0,80	0,00316	0,50	0,17
Racines	1,24	»	»	»
Plante totale..	2,63	0,038	0,17	0,08

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.	
	Jaune.	Rouge.
Feuilles	1,5	6,6
Tiges	69,0	83,3
Racines	26,8	10,9
Inflorescences	2,7	5,2
Plante totale	100,0	100,0

La prépondérance relative et absolue des azotates dans la tige est ici bien marquée ; plus même dans la variété rouge que dans la jaune.

5. 3 *octobre.*

			gr.
Poids de la plante, variété jaune		sèche	14,24
		humide	58,37
»	» rouge	sèche	14,34
		humide	55,26

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.		Azotates. Poids absolu.		Azotates. Poids relatif.		Azotates. Rapp. au poids de l'eau.	
	Jaune. gr.	Rouge. gr.	Jaune. gr.	Rouge. gr.	Jaune.	Rouge.	Jaune.	Rouge.
Feuilles	1,45	0,96	0,003	0,001	0,23	0,1	0,11	0,06
Tiges	4,90	3,88	0,105	0,039	2,2	1,1	0,7	0,4
Racines	1,03	0,68	0,004	0,002	0,4	0,3	0,15	0,1
Inflorescences	6,85	8,82	0,021	0,026	0,3	0,3	0,1	0,1
Plante totale	14,24	14,34	0,133	0,068	0,9	0,5	0,3	0,2

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal du potassium de l'azotate au potassium total.		Rapport centésimal de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.		Rapport centésimal du poids de l'azotate au poids de l'extrait.	
	Jaune.	Rouge.	Jaune.	Rouge.	Jaune.	Rouge.
Feuilles	»	»	1,2	0,7	1,2	0,5
Tiges	28,0	17,0	30,0	25,0	12,0	6,8
Racines	»	»	5,6	4,0	1,8	1,6
Inflorescences	3,6	4,5	2,1	2,3	1,3	1,3
Plante totale	»	»	7,9	3,9	4,3	2,0

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.	
	Jaune.	Rouge.
Feuilles....................	7,3	5,5
Tiges......................	70,2	61,5
Racines....................	12,4	15,9
Inflorescences.............	10,1	17,0
	100,0	100,0

Prépondérance relative et absolue des azotates dans la tige. Les feuilles présentent le minimum et les racines sont à peine plus riches que les inflorescences. La concentration est aussi maximum dans la tige. Tout ceci s'applique aux deux variétés. Mais la rouge est moins riche en azotates. Ceux-ci d'ailleurs sont peu abondants à cette période de la végétation.

6. *Floraison*, 19 *octobre*.

			gr.
Poids de la plante, variété jaune		sèche......	11,335
		humide.....	42,81
» »	rouge	sèche......	32,775
		humide.....	125,45

PREMIER TABLEAU

	Plante sèche.		Azotates. Poids absolu.		Azotates. Poids relatif.		Azotates. Rapp. au poids de l'eau.	
	Jaune.	Rouge.	Jaune.	Rouge.	Jaune.	Rouge.	Jaune.	Rouge.
	gr.	gr.	gr.	gr.				
Feuilles.......	1,13	5,94	0,003	0,020	0,26	0,32	0,2	0,09
Tiges..........	4,76	16,45	0,089	0,300	1,85	1,83	0,4	0,5
Racines........	0,87	1,86	0,027	0,019	1,48	1,05	0,3	0,25
Inflorescences.	4,57	8,50	0,009	0,039	0,20	0,46	0,2	0,4
Plante totale.	11,38	32,77	0,128	0,378	1,3	1,2	0,3	0,4

DEUXIÈME TABLEAU

	Rapport centésimal					
	du potassium de l'azotate au potassium total.		de l'azote de l'azotate à l'azote albuminoïde.		du poids de l'azotate au poids de l'extrait.	
	Jaune.	Rouge.	Jaune.	Rouge.	Jaune.	Rouge.
Feuilles...	»	5	1,5	2	25	2
Tiges.	15	24	25	26	14	15
Racines	»	19	25	30	8	5
Inflorescences....	3	7	»	3	1	5
Plante totale..	»	18	15	10	8	8

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.	
	Jaune.	Rouge.
Feuilles..........	3	5
Tiges	70	80
Racines.....................	20	5
Inflorescences..............	7	10
Plante totale............	100	100

Les deux variétés de Célosie panachée n'offrent pas de différence caractéristique ; mais la proportion entre l'eau et l'azotate, plus grande dans la racine que dans la tige, accuse toujours la formation du salpêtre dans cette dernière.

IX. — *Grande Consoude* (Borraginées).

Sur la formation des diverses parties de la plante et sur la répartition des principes immédiats, *voir* t. II.

Voici les tableaux relatifs aux azotates.

La dose en étant très faible, on n'a pas cru utile de la comparer avec celle du potassium ou de l'azotate total de la plante.

27 mai.

	gr.
Plante sèche	17,16
» humide	68,6

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	6,40	0,0	0,0	0,0
Tiges, pétioles.	3,25	0,0027	0,085	0,014
Racines	7,51	0,0007	0,01	0,0005
Plante totale.	17,16	0,0034	0,02	0,005

Le maximum des azotates est toujours dans la tige, au point de vue relatif aussi bien qu'au point de vue absolu.

X. — *Luzerne* (Légumineuses).

Sur la formation des diverses parties de la plante et sur la répartition des principes immédiats, *voir* t. II.

Voici les tableaux relatifs aux azotates, dont la dose est minime

25 juin.

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.	gr.	
Feuilles	0,228	»	»
Tiges	0,291	0,0002	0,09
Racines	0,097	»	»
Plante totale	0,616	0,0002	0,045

3 *octobre* (Regain).

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	0,59	0,00066	0,10	0,03
Tiges	0,80	0,00316	0,50	0,17
Racines	1,24	»	»	»
Plante totale..	2,63	0,038	0,17	0,08

La concentration relative et absolue des azotates dans la tige continue à se manifester ; et cela d'autant plus nettement que la racine ne contient pas une dose appréciable d'azotates.

Tels sont les résultats observés relativement aux azotates, dans les dix espèces végétales distinctes, examinées pendant tout le cours de la végétation, pour la plupart depuis la graine jusqu'à la fructification. Les conclusions générales relatives à la formation et à la répartition des azotates dans ces plantes ont été déduites à mesure, principalement dans l'étude de la Bourrache et de l'*Amarantus caudatus*, et reproduites à un grand nombre de reprises : il semble donc inutile de les répéter, nous bornant à renvoyer le lecteur aux pages suivantes :

Accroissement de l'azotate de potasse et variations successives de sa dose ; enfin rapport de son poids à celui du potassium, de l'azote et des principes solubles dans la plante totale [p. 95-97, 125-126, 129, 130 et *passim* (Bourrache); p. 106, 113 (Amarantes)] ;

Influence du dépérissement de la plante ou de son développement imparfait sur les azotates (p. 98-99, 103) ;

Influence exercée par l'élimination méthodique des inflorescences sur la plante totale (p. 101-103, 131) ;

Relation de la formation des azotates avec les fonctions opposées de réduction et d'oxydation, avec le développement des parties vertes (p. 102-103, 123, 126, 130) et des fonctions de reproduction (p. 97, 103, 124, 169), ainsi qu'avec l'intervention des énergies étrangères dans la végétation (p. 99) ;

Répartition des azotates dans les divers organes de la plante ; leur accumulation dans la tige, et concentration diverse des jus qui les renferment, toutes circonstances qui

concourent à établir que la formation même du salpêtre a lieu dans le végétal [p. 125, 126, 130, 132, 133, 134, 141, 147, 155, etc. Bourrache, Amarantes];

Analyse spéciale des radicelles confirmant cette conclusion, attendu que dans ces organes qui sont en contact direct avec les liquides du sol, les azotates sont en proportion bien plus faible que dans la racine proprement dite et dans la tige (p. 125, 131, 146, etc.).

CHAPITRE IV

ORIGINES ET FORMATION DU SALPÊTRE DANS LES VÉGÉTAUX

L'azotate de potasse existe dans les plantes, et sa présence est universelle dans le règne végétal. Nous avons établi ce résultat par de nombreuses expériences : nous avons déterminé le salpêtre au sein des plantes qui en renferment le plus, telles que la Bourrache et les Amarantacées; nous l'avons suivi dans les diverses parties de ces plantes, et nous avons observé qu'il est surtout concentré dans la tige, tant comme proportion relative que comme poids absolu; puis vient la racine. Les radicelles, les fleurs, les feuilles surtout, sont les organes qui en renferment le moins : ces dernières parce que les actions chimiques réductrices développées par les parties vertes tendent à y détruire les azotates. En dosant le salpêtre pendant les différentes périodes de la végétation, nous avons reconnu qu'il se manifeste de plus en plus abondamment, à partir de la germination jusqu'à l'époque qui précède la floraison, laquelle répond à son maximum relatif. Il diminue ensuite, au moins quant à sa proportion centésimale, c'est-à-dire lorsqu'on détermine le poids de salpêtre contenu dans un poids donné de la plante sèche, 1 kilogramme par exemple : il diminue pendant que le végétal produit ses fleurs et ses fruits, pour reparaître plus abondant lorsque la fonction de reproduction commence à épuiser ses effets. Mais la marcescence et la mort du végétal ne tardent pas à le développement du salpêtre. Il ne remonte pas

d'ailleurs jusqu'à la proportion relative qu'il avait atteinte d'abord; mais son poids absolu est souvent beaucoup plus considérable à la fin, à cause de l'accroissement général du poids du végétal.

Cet affaiblissement de la quantité du salpêtre pendant la période de reproduction est dû à ce que l'azote qu'il renfermait d'abord est employé à former les principes protéiques de la fleur et de la graine, concurremment avec l'azote emprunté aux matières nitrogénées du sol et à l'ammoniaque atmosphérique. La formation même de l'azotate dans la plante n'est pas nécessairement suspendue par là ; mais le sel qu'elle produit est consommé à mesure, en proportion plus grande qu'il ne peut être régénéré.

Non seulement la reproduction de la plante diminue la proportion des azotates ; mais une nutrition trop active et dirigée de façon à exagérer la formation des parties vertes donne lieu aux mêmes effets. Ceci s'explique parce que la formation des feuilles et autres parties vertes est corrélative des phénomènes de réduction, qui amènent l'azote des azotates à faire partie des principes protéiques. C'est ce que montrent spécialement nos expériences sur les plantes privées systématiquement d'inflorescence, plantes au sein desquelles les azotates disparaissent d'une façon presque complète.

On voit par là quelle corrélation le salpêtre présente avec les fonctions fondamentales : nutrition et développement des organes, et reproduction de la plante. Il en résulte une corrélation analogue entre la présence du salpêtre et les grands phénomènes chimiques caractéristiques de la vie végétale. En effet, les azotates augmentent avec les oxydations exothermiques qui se développent dans la tige, lieu où s'opère en grande partie l'absorption de l'oxygène de l'air ;

tandis qu'ils diminuent avec les réductions endothermiques accomplies dans les feuilles, sous l'influence de la fonction chlorophyllienne.

Cet antagonisme entre les actions chimiques effectuées sous l'influence de la lumière, et la formation même des azotates est conforme à ce que l'on sait de la génération du salpêtre dans le sol et du mode de fonctionnement des ferments nitriques.

Il ne nous reste plus qu'à examiner l'origine véritable du salpêtre dans les végétaux, c'est-à-dire à rechercher si l'azotate de potasse provient directement des engrais fournis au sol; ou bien du sol lui-même, en tant que générateur du salpêtre; ou bien encore de l'acide azotique, apporté par l'atmosphère; ou enfin si le salpêtre est formé dans la plante elle-même. Ces questions sont difficiles à résoudre pour les plantes qui renferment seulement quelques millièmes de salpêtre, comme il arrive le plus souvent; pour celles-là, il y a doute, le salpêtre pouvant aussi bien être tiré du sol, comme on l'admet d'ordinaire. Mais la question se présente autrement, du moins pour certains végétaux : je veux dire, lorsqu'on l'aborde à l'aide des analyses exécutées sur les plantes riches en salpêtre.

Définissons d'abord la proportion totale d'azotate fournie par la culture d'un végétal, sur une étendue donnée de terre. D'après nos dosages, exécutés chacun sur des surfaces de 25 mètres carrés,

	Salpêtre
La Bourrache semée sur un hectare de terrain a fourni..	120 kg.
L'*Amarantus bicolor*..................	128 »
L'*Amarantus caudatus*..................	140 »
L'*Amarantus pyramidalis* (160 pieds par are).............	163 »
L'*Amarantus giganteus* (160 pieds par are)...............	320 »

Ces proportions de salpêtre ont été établies par les dosages

du bioxyde d'azote, procédé qui ne laisse aucun doute sur la nature réelle du principe dosé. L'évaporation directe des extraits aqueux, d'abord à feu nu, puis spontanément, sans précautions spéciales, permet d'en faire cristalliser près de la moitié, au bout de quelques mois. Le surplus exigerait, pour être isolé, l'emploi des méthodes de dialyse.

Ceci étant reconnu, cherchons l'origine des éléments du salpêtre.

1° Le potassium contenu dans le salpêtre des plantes vient nécessairement du sol. L'analyse le confirme d'ailleurs, car :

1 kilogramme de la terre avant la végétation renfermait : $6^{gr},4$ de ce métal ;

Après la végétation et au voisinage immédiat de la plante : $4^{gr},7$.

2° L'azote du salpêtre vient aussi du sol, en totalité ou en majeure partie ; car 1 kilogramme de la terre mise en expérience renfermait :

Avant : $2^{gr},75$ d'azote,

Et après : $1^{gr},73$.

La terre avait donc cédé de l'azote à la plante.

L'atmosphère peut d'ailleurs apporter aussi quelque dose d'azote sous forme d'ammoniaque, d'acide azotique, peut-être même d'azote libre, question que nous réservons pour le moment.

L'azote est susceptible d'être emprunté au sol et à l'atmosphère sous plusieurs formes : sous forme d'azotate en nature, sous forme de sels ammoniacaux, sous forme de principes azotés complexes. Nous allons discuter ces trois origines :

1° L'azote peut être introduit en nature par les engrais. Tel est le cas de la culture de la betterave. Mais MM. Corenwinder et Ladureau ont établi que cette plante renfermait

parfois une dose d'azotate supérieure à celle de l'azotate de soude employé comme engrais.

Dans nos cultures de Bourrache et d'Amarante, aucune dose d'azotate n'a été ajoutée aux fumiers que nous avons répandus sur la terre et la dose des azotates dans ces fumiers était négligeable. Nous écarterons donc cette première origine, du moins pour nos expériences.

2° L'azotate peut être tiré dans le sol, opinion soutenue par beaucoup d'auteurs, sans autre fondement que cette induction ordinaire, qui consiste à adopter l'opinion qui semble la plus simple et la plus apparente. L'azotate de potasse se rencontre, en effet, dans tous les sols arables. Pour en définir la répartition, le 25 septembre, après une série de jours secs, nous avons arraché un pied d'Amarante pyramidal (renfermant 6gr,65 de salpêtre), et nous avons creusé autour de son point d'implantation un trou carré de 25 centimètres de côté, ce qui fait 625 centimètres carrés de surface. Nous avons séparé les couches successivement extraites du sol et nous avons dosé les azotates dans chacune d'elles.

Voici les données de cette expérience :

	Profondeur.	Poids de la terre humide.	Poids de la terre sèche.	Azotate.
	m	kg	kg	kg
Première couche......	0,05	5,650	5,085	0,0743
Deuxième couche.....	0,10	8,900	7,912	0,0879
Troisième couche.....	0,175	17,000	16,262	0,1763
	0,325	31,550	28,259	0,3375

Les racines de la plante ne vont pas au delà. Cependant nous avons continué l'analyse :

	Profondeur.	Poids de la terre humide.	Poids de la terre sèche.	Azotate.
Quatrième couche.	0m,175	16kg,200	14kg,965	0gr,1797

La quatrième couche renfermait des pierres siliceuses,

pesant 12 kilogrammes et au-dessous. On les avait séparées au préalable ; on y a trouvé : azotate, $0^{gr},0057$.

	Poids de la terre humide.	Poids de la terre sèche.	Azotate.
Cinquième couche d'une épaisseur mal définie, environ $0^{m},10$	$7^{kg},100$	$6^{kg},737$	$0^{gr},1560$
On en a tiré des pierres pesant	$4^{gr},2$	»	

On n'a pu s'enfoncer davantage, à cause de la nature du sol (argile à meulières, renfermant de la caillasse en abondance).

La proportion entre l'azotate et l'eau contenus dans le sol est la suivante :

Première couche, 565 grammes d'eau pour $0^{gr},074$ d'azotate ;

Les trois couches supérieures, $3^{kg},3$ d'eau pour $0^{gr},337$ d'azotate.

On voit que la solution aqueuse d'azotate contenue dans le sol est extrêmement diluée.

Si l'on se borne aux couches traversées par les racines, la dose des azotates : soit $0^{gr},3375$,

Est vingt fois moindre que dans le pied d'Amarante qui avait poussé au centre : soit $6^{gr},65$.

La répartition des azotates dans ces diverses couches diminue à peine avec la profondeur; car, pour une même épaisseur moyenne de $0^{m},05$, on aurait, dans les quatre premières couches :

	gr.
Première couche	0,074
Deuxième couche	0,044
Troisième couche	0,050
Quatrième couche	0,051

Cependant les couches tout à fait superficielles sont les plus riches.

En effet, 1 kilogramme d'une telle terre sèche, prise

DEUXIÈME TABLEAU

	[illegible]					
	[illegible]		[illegible]		[illegible]	
	Jaune.	Rouge.	Jaune.	Rouge.	Jaune.	Rouge.
Feuilles	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	25	[illegible]
Tiges	15	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	15
Racines	[illegible]	[illegible]	25	[illegible]	[illegible]	5
Inflorescences	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3	1	[illegible]
Plante totale	[illegible]	[illegible]	15	[illegible]	8	[illegible]

TROISIÈME TABLEAU

	Répartition de 100 parties de salpêtre.	
	Jaune.	Rouge.
Feuilles	3	5
Tiges	70	80
Racines	20	5
Inflorescences	7	10
Plante totale	100	100

Les deux variétés de Célosie panachée n'offrent pas de différence caractéristique ; mais la proportion entre l'eau et l'azotate, plus grande dans la racine que dans la tige, accuse toujours la formation du salpêtre dans cette dernière.

IX. — *Grande Consoude* (Borraginées).

Sur la formation des diverses parties de la plante et sur la répartition des principes immédiats, *voir* t. II.

Voici les tableaux relatifs aux azotates.

La dose en étant très faible, on n'a pas cru utile de la comparer avec celle du potassium ou de l'azotate total de la plante.

27 *mai.*

	gr.
Plante sèche	17,16
» humide	68,6

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	6,40	0,0	0,0	0,0
Tiges, pétioles.	3,25	0,0027	0,085	0,014
Racines	7,51	0,0007	0,01	0,0005
Plante totale.	17,16	0,0034	0,02	0,005

Le maximum des azotates est toujours dans la tige, au point de vue relatif aussi bien qu'au point de vue absolu.

X. — *Luzerne* (Légumineuses).

Sur la formation des diverses parties de la plante et sur la répartition des principes immédiats, *voir* t. II.

Voici les tableaux relatifs aux azotates, dont la dose est minime

25 *juin.*

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.	gr.	
Feuilles	0,228	»	»
Tiges	0,291	0,0002	0,09
Racines	0,097	»	»
Plante totale	0,616	0,0002	0,045

3 *octobre* (Regain).

	Plante sèche.	Azotates. Poids absolu.	Poids relatif.	Rapport au poids de l'eau.
	gr.	gr.		
Feuilles	0,59	0,00066	0,10	0,03
Tiges	0,80	0,00316	0,50	0,17
Racines	1,24	»	»	»
Plante totale	2,63	0,038	0,17	0,08

les calculs, séchée à 110°, a été pris le 4 juin et abandonné dans un pot, à la lumière diffuse, au milieu d'une chambre du laboratoire. On l'arrosait de temps en temps avec de l'eau distillée. Or cette terre contenait à la fin de la saison sèche $0^{gr},134$ de salpêtre : accroissement un peu moindre que le précédent, mais du même ordre de grandeur.

Ces chiffres ont été observés sur de la terre en couche mince, ameublie et traversée aisément par l'air et, par conséquent, placée dans des conditions éminemment favorables à la nitrification spontanée. On ne saurait assurément les appliquer à des couches profondes, telles que celles sur lesquelles ont porté les analyses de la page 176. Cependant, même en les étendant par une hypothèse excessive au terrain tout entier, on voit qu'un hectare de terrain, renfermant au début de nos expériences 54 kilogrammes, comme plus haut, de salpêtre, en aurait pu contenir tout au plus 133 kilogrammes à la fin; chiffre évidemment trop fort, d'après ce qui vient d'être dit.

Or nous avons établi que la richesse du sol en salpêtre est en fait demeurée la même. Admettons que la différence, soit 79 kilogrammes au maximum, ait passé dans les plantes à salpêtre, cette différence serait loin de représenter les 320 kilogrammes trouvés dans l'*Amarantus giganteus*, les 163 kilogrammes trouvés dans l'*Amarantus pyramidalis*; elle ne fournirait même pas les 120 kilogrammes de la Bourrache. L'excédent a nécessairement été formé dans le végétal lui-même.

Nous verrons d'ailleurs tout à l'heure que la sève des plantes riches en salpêtre, loin de pouvoir emprunter du salpêtre aux liquides du sol beaucoup plus pauvres qu'eux, tendrait plutôt à leur en céder, en vertu des lois physiques de la diffusion des liquides.

Examinons auparavant les apports de l'atmosphère en acide azotique. D'après les analyses de l'Observatoire de Montsouris, exécutées dans un lieu assez voisin du nôtre, l'azote nitrique fourni pendant la saison de 1883, à laquelle se rapportent les expériences précédentes, s'élevait à 610 grammes par hectare : ce qui équivaut à $4^{kg},40$ d'azotate de potasse; or cette dose surpasse à peine le vingtième de celle contenue dans le sol que nous avons analysé et le trentième de celle que nous avons trouvée dans la Bourrache. On voit combien est faible l'influence relative de cet ordre d'apports atmosphériques.

Il résulte de ces faits que l'azotate de potasse contenu dans la Bourrache et dans les Amarantes ne préexistait ni dans les engrais, ni dans le sol, ni dans l'atmosphère. Nous sommes loin de prétendre qu'aucune portion de ce sel ne soit tirée du sol, empruntée par exemple à l'azotate préexistant, ou régénérée dans celui-ci par la nitrification : mais nous avons montré que toutes ces influences réunies n'atteignaient en fait, et dans les conditions mêmes de nos essais, qu'une fraction assez faible de l'azotate de potasse formé dans le végétal.

On doit encore observer à cet égard que l'eau qui imprègne le sol ne contient guère qu'un dix-millième de son poids de salpêtre, d'après les analyses ci-dessus; tandis que dans nos plantes riches en salpêtre, la proportion de ce sel s'élève à plusieurs millièmes. Elle peut même atteindre jusqu'à un centième, et un centième et demi; c'est-à-dire qu'elle est cent cinquante fois aussi considérable dans les liquides de la tige que dans les liquides du sol. Les phénomènes de dialyse, tels qu'ils sont connus, ne sauraient expliquer une telle différence : le passage d'un sel d'une solution aqueuse concentrée qui se diffuse dans l'eau pure, ayant en général pour effet de former deux liqueurs nouvelles, *toutes deux d'un titre inférieur à la première*. A

peine pourrait-on concevoir un léger renversement entre la richesse des jus, dans des conditions exceptionnelles. Or la richesse de la sève en azotate, dans les plantes riches, surpasse extrêmement celle des liquides du sol dans la tige et même dans la racine, organes où aucune évaporation sensible n'a encore eu lieu. Elle ne saurait dès lors s'expliquer par un emprunt direct fait au sol; mais elle résulte nécessairement d'une formation sur place, accomplie dans le sein du végétal.

Observons encore que la proportion de l'azotate de potasse, tant absolue que relative, va croissant des radicelles à la racine, puis à la tige : ce qui s'accorde avec cette opinion que la tige est le siège principal de sa formation. La racine proprement dite y concourt probablement aussi, en raison de l'analogie de sa structure et de ses fonctions (tige souterraine), quoique en moindre proportion : c'est ce que montrent à la fois et la dose moindre de l'azotate dans la racine, surtout dans les radicelles, et la concentration plus grande de ce sel dans les liquides de la tige. Sa proportion comparée à celle de l'eau atteint en effet, pendant une certaine période et dans certaines plantes (*Am. caudatus; Am. giganteus; Am. melancolicus ; Am. pyramidalis ; Célosie panachée*) une dose presque double dans la tige de ce qu'elle est dans la racine, et cela malgré la petitesse incontestable des changements de concentration que l'évaporation a pu produire dans cet intervalle.

Ainsi nous sommes conduits à admettre que le salpêtre est formé par le végétal, au moins dans les plantes riches; les faits observés ne semblent pas susceptibles d'une autre interprétation.

La présence universelle du salpêtre dans les végétaux résulte, probablement et à la fois, de l'exercice plus ou moins actif de la même fonction, combiné avec l'absorption des

azotates préexistants dans le sol. Ce qui en masque l'existence dans un grand nombre de plantes, c'est l'action réductrice exercée par les principes organiques oxydables : au sein des feuilles surtout, cette action devient prépondérante. Dans ces organes, et même dans tous ceux de la plante, il se produit un équilibre mobile entre les causes qui tendent à former des azotates, au sein de la tige notamment, par l'oxydation des principes azotés, et les causes qui tendent à réduire ces azotates. Les agents de tels effets, de part et d'autre, sont sans doute corrélatifs de ceux qui déterminent d'un côté les réductions, d'un autre côté les oxydations au sein des organismes vivants, c'est-à-dire assimilables aux ferments organisés, aux ferments solubles, et plus généralement aux principes oxydables-oxydants. Je rappellerai que de tels principes sont comparables au phosphore et susceptibles, en s'oxydant eux-mêmes, de produire certaines oxydations de l'ordre de celles de l'ozone : on sait que le phosphore donne ainsi naissance jusqu'à l'acide azotique lui-même. Cette question est capitale : on y reviendra à la fin du présent volume.

Quoi qu'il en soit, nous pensons que la formation des azotates, dans les Amarantes, peut être due au jeu de certains microbes, agissant dans l'intérieur de la plante, à la façon du ferment nitrique qui produit le salpêtre dans le sol.

Nous avons entrepris quelques expériences à cet égard : donnons en le détail. 1 kilogramme de terre végétale, épuisée par l'eau froide, de façon à enlever les azotates qu'elle renfermait, a été chauffé à 100°, dans un ballon de 3 litres, au sein d'un grand bain-marie bouillant, de façon à en stériliser le contenu. On a complété l'action au moyen d'un courant de vapeur d'eau, lancé dans l'intérieur même du ballon et prolongé pendant cinq minutes; puis, pendant le refroidissement on y a fait passer, une heure durant, un

courant d'air sec, lavé dans l'acide sulfurique et dans la potasse, séché et filtré finalement dans un tube à ponce sulfurique : ce qui l'a débarrassé complètement de toute poussière ou germe organisé. Cela fait, on a ajouté aux deux tubes qui traversaient le bouchon du ballon, des boules de verre soufflées, garnies de tampons de coton glycériné, lesquels sortaient eux-mêmes d'une étuve chauffée à 130°, et ne laissaient rentrer du dehors que de l'air rigoureusement filtré, pendant la période ultime de refroidissement du ballon; refroidissement rendu à dessein extrêmement lent.

Un ballon de ce genre a été abandonné pendant six semaines à lui-même, à la lumière diffuse : il a fourni alors seulement $0^{gr},001$ de salpêtre, laissé sans doute par un épuisement incomplet.

Un autre ballon — préparé de même et contenant seulement 300 grammes de terre épuisée et stérilisée le 30 juillet 1885, par le même procédé — a été ouvert un moment après son refroidissement total ; et l'on y a glissé un fragment pesé de tige d'Amarante, contenant $0^{gr},0018$ de salpêtre. Le 17 octobre, on a trouvé que la terre renfermait $0^{gr},0085$ de salpêtre.

Il s'était donc formé, sous l'influence des ferments contenus dans la tige d'Amarante, une dose notable de salpêtre : $0^{gr},0067$, dans ce sol stérilisé à l'avance.

Comme terme de comparaison : 300 grammes de la même terre, non épuisée et renfermant $0^{gr},0491 5$ de salpêtre, le 30 juillet, ont été abandonnés dans un ballon pareil, mais qui n'avait pas été chauffé : il était dans des conditions telles que l'air pouvait circuler aisément. On a retrouvé, le 17 octobre, $0^{gr},0582$ de salpêtre : il s'en était donc formé $0^{gr},009$.

On voit par ces chiffres que le ferment de la tige d'Amarante a produit, dans le même temps et les mêmes conditions,

au sein d'une terre stérilisée, à peu près la même dose de salpêtre que le ferment originel a produit dans la même terre non stérilisée.

Ces expériences doivent être exécutées en laissant dans le ballon un volume d'air considérable, au moins un 1 litre d'air pour 100 grammes de terre. Autrement les matières réductrices de la terre absorbent à la longue tout l'oxygène libre et elles peuvent même réduire une partie du salpêtre.

Ainsi les cellules de la tige d'Amarante sont susceptibles de jouer le rôle d'un ferment nitrique ; ou plus exactement cette tige en contient quelque dose.

Un tel rapprochement existe souvent dans l'histoire des fermentations. Par exemple, la fermentation alcoolique, déterminée en général sous l'influence de la levure, peut aussi avoir lieu, quoique d'une façon moins régulière, sans son con cours, comme je l'ai prouvé (1). Elle se développe également ainsi dans les cellules vivantes des fruits, d'après MM. Lechartier et Bellamy. Les essais inédits et demeurés malheureusement incomplets de Claude Bernard avaient pour point de départ l'étude de ce même mode d'action. Les expériences toutes récentes de M. Buchner ont établi en effet que la fermentation alcoolique du sucre peut se produire sous l'influence d'un véritable ferment soluble, contenu dans l'intérieur des cellules de la levure.

Ajoutons enfin que la formation des azotates dans les plantes semble résulter de l'exercice spécial d'une fonction plus générale des cellules, la fonction qui donne lieu aux oxydations ; c'est-à-dire la fonction même qui produit l'acide carbonique, les carbonates, les acides oxalique, tartrique, malique, citrique et autres acides suroxygénés au sein des végétaux.

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 625 ; 1860.

CHAPITRE V

SUR L'ABSORPTION DES MATIÈRES SALINES PAR LES VÉGÉTAUX (1)

Les plantes tirent leurs éléments minéraux du sol; mais les voies et mécanismes suivant lesquels cette absorption a lieu sont fort obscurs : d'une part, les composés absolument insolubles ne peuvent agir qu'au contact des racines, contact nécessairement limité à d'étroites surfaces ; tandis que, d'autre part, la plupart des réactions produites par les composés solubles s'exercent sur leurs dissolutions étendues, mises en rapport avec les racines et y pénétrant, conformément aux lois générales de l'endosmose, de la dialyse et de la capillarité. De là divers phénomènes chimiques de combinaison, de décomposition et de dissociation, développés entre les matières contenues dans le sol et les principes dissous dans les sèves et autres liquides de la plante.

L'effet de ces actions réunies est de faire pénétrer dans les racines certaines substances : les unes identiques à celles que les plantes contenaient déjà, les autres résultant de la transformation des composés du sol; tandis que d'autres composés sont excrétés et se répandent en sens inverse dans le sol environnant.

Les corps qui pénètrent ainsi dans la plante se répartissent ensuite dans ses tissus et dans ses vaisseaux et

(1) En collaboration avec M. André (1887-1889).

organes, de façon à s'accumuler dans quelques-uns, à moins qu'ils n'y soient transformés. Nous avons été conduits, par nos expériences précédentes sur la formation et l'accumulation des azotates dans les Amarantes, à en entreprendre de nouvelles, dans le but de jeter un nouveau jour sur le mécanisme intime de ces pénétrations et de ces échanges.

Nous nous attacherons ici aux composés dérivés de la potasse, substance essentielle à la vie végétale et spécialement à la formation des azotates. En raison de leur solubilité, ces composés se prêtent particulièrement à l'étude des phénomènes. Nous avons opéré sur quatre sels distincts, savoir : d'une part, le sulfate et le chlorure, qui peuvent être suivis et dosés dans les différentes parties de la plante; d'autre part, l'acétate, qui se transforme aisément dans la plante, en devenant une source de potasse ; enfin l'azotate, sel également transformable dans la plante, mais qui peut aussi, soit y subsister, soit même y prendre naissance. Ces divers sels, d'ailleurs, sont faciles à reconnaître et à doser, tant dans le sol lui-même, que dans le végétal.

Les expériences ont été faites dans de grands pots de terre, lesquels contiennent environ 50 kilogrammes de terre (fig. 1). La proportion des sels introduits dans la terre a été rendue à dessein considérable, de façon à représenter une dose de potasse voisine de celle que contenait déjà le sol. A la vérité, celle-ci était en grande partie sous forme insoluble et lentement assimilable (voir cet ouvrage, t. IV). En tous cas, nous avons pris soin de nous maintenir au voisinage de la limite qui répond à la formation, avec l'eau du sol, de solutions salines saturées aux températures des expériences ; tout en demeurant constamment au-dessous de cette limite.

Malgré cette précaution, quelques-uns des essais ont été

entravés par l'efflorescence, en certains points de la surface du sol, des sels ramenés en ces points par la capillarité. Cette circonstance a arrêté parfois au début la végétation des plantes repiquées dans les pots : ce qui est arrivé particulièrement avec le chlorure de potassium, en présence duquel elles ne se sont pas développées. Avec les autres sels, la végétation, languissante au début, a fini par reprendre son activité. Ces expériences ont été faites avec les Amarantes queue-de-renard et pyramidal, ainsi qu'avec le Pourpier (*Portulacca oleracea*). En voici l'exposé :



Fig. 4. — Pots contenant 50 kilog. de terre, avec plat et flacon pour récolter les eaux d'arrosage.

PREMIÈRE SÉRIE. — *Sulfate de potasse.*

POT N° 13. — Abrité contre la pluie à l'aide d'un grand châssis vitré, qui laisse l'air circuler librement. Le pot renfermait $45^{kg},5$ de terre (supposée séchée à 110°), mouillée avec 8 kilogrammes d'eau et renfermant 76 grammes d'azote organique et $405^{gr},9$ de potasse (K^2O) ; la dernière en majeure partie à l'état de composés insolubles, faisant partie de l'argile. Cette terre contenait au début (mai 1887) : $0^{gr},63$ d'azotate de potasse (ou un poids d'acide azotique équivalent) : soit $0^{gr},29$ de potasse sous cette forme. On y a incorporé $395^{gr},4$ de sulfate de potasse, contenant 213 grammes de potasse (K^2O). On a arrosé avec de l'eau distillée, dont le volume total s'est élevé à la fin de l'expérience à environ 7 à 8 litres.

A la fin, la terre renfermait encore $4^{kg},37$ d'eau; dose suffisante pour dissoudre la totalité du sel, si elle avait agi sur lui isolément. Il s'y trouvait à cette époque (septembre 1887) $0^{gr},97$ d'azotate de potasse, c'est-à-dire $0^{gr},45$ de potasse sous cette forme : la dose de nitre avait donc augmenté seulement de moitié.

1. Le 31 mai 1887, on a repiqué dans ce pot dix pieds d'Amarante pyramidal et cinq pieds d'Amarante queue-de-renard, pesant en tout $3^{gr},610$ à l'état sec et contenant $0^{gr},2115$ de potasse (K^2O).

2. Le 5 juillet, on a prélevé trois pieds d'Amarante queue-de-renard, non fleuris, pesant ensemble $16^{gr},282$ (secs) et contenant $0^{gr},3058$ de potasse : soit 1,87 pour 100. Par la suite, les deux autres pieds de cette espèce ont péri, ainsi que cinq pieds d'Amarante pyramidal.

3. Le 2 août, on a arraché un pied d'Amarante pyramidal,

en fleur, et [illegible] dans ses diverses parties :

	Plante. — Poids	
	humide.	sec.
	gr.	gr.
1. [illegible]	[illegible]	4,3
2. [illegible]	[illegible]	9,2
3. [illegible]	[illegible]	8,4
4. [illegible]	[illegible]	21,3
Total	[illegible]	43,2

	[illegible] — Poids		[illegible] de potasse [illegible] — Poids		Potasse du sulfate. — Poids	
	absolu.	relatif en cent.	absolu.	relatif.	absolu.	relatif.
	gr.		gr.		gr.	
1....	[illegible]	3,4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,60
2....	[illegible]	3,9	0,219	[illegible]	0,118	1,29
3....	»	»	[illegible]	[illegible]	[illegible]	5,07
4....	[illegible]	4,5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,40
		»	[illegible]	3,71	[illegible]	2,01

4. Le 21 septembre, il reste quatre pieds d'Amarante pyramidal en fleur, de petite dimension ; probablement parce que l'état de saturation de l'eau du sol par le sulfate de potasse en avait entravé le développement. On les a arrachés et analysés.

Voici les chiffres pour un pied moyen :

	Plante. — Poids	
	humide.	sec.
	gr.	gr.
1. Racines	2,22	0,50
2. Tiges	12,87	2,85
3. Feuilles	7,0	1,67
4. Inflorescence	5,12	1,05
Total	27,21	6,07

(1) Évalué d'après le dosage de l'acide sulfurique dans les extraits purement aqueux.

	Potasse totale. Poids absolu.	Potasse totale. Poids relatif.	Sulfate de potasse. Poids absolu.	Sulfate de potasse. Poids relatif.	Potasse du sulfate. Poids absolu.	Potasse du sulfate. Poids relatif.
	gr.		gr.		gr.	
1....	0,041	8,2	0,0212	4,2	0,0115	2,3
2....	0,219	7,7	0,0785	2,8	0,0425	1,9
3....	0,203	12,1	0,1915	11,5	0,1037	6,0
4....	0,076	7,2	0,0136	1,3	0,0174	0,7
	0,539	8,87	0,3048	5,0	0,1647	2,7

Ces nombres accusent, à première vue, l'accumulation de la potasse dans les feuilles ; ce qui s'accorde avec les analyses de la même espèce, développée à l'air libre et dans un sol illimité, vers la même période de la végétation (ce volume, analyse relative au 7 septembre).

Mais la proportion de la potasse totale, dans la plante sèche, est bien moindre [soit, 3,5 K^2O pour 100 (1), avec cette dernière plante] que dans la plante développée au milieu d'un sol saturé de sulfate de potasse ; laquelle contenait 8,9 de potasse pour 100, au 21 septembre.

Les nombres observés sur des espèces voisines à la même époque, tels que :

3,7 centièmes pour l'*Amarantus caudatus* ;
2,8 pour l'*A. nanus* ;
4,4 et 3,4 pour l'*A. giganteus* ;
5,0 pour l'*A. melancolicus* ;
4,2 pour l'*A. bicolor*,

confirment cette conclusion. Même en retranchant la potasse du sulfate de la potasse totale, il reste encore un excès de 6,2 centièmes : ce qui montre que la potasse absorbée sous forme de sulfate s'est transformée en partie dans d'autres sels, au sein de la plante.

Si nous examinons spécialement la proportion du sulfate,

nous voyons que ce sel s'est accumulé de préférence dans les feuilles, terminus de la circulation.

Il s'y trouve d'ailleurs, insistons sur ce point, dans une proportion moindre que celle qui saturerait une quantité d'eau égale à celle que renferme la plante (hormis le cas hypothétique de composés secondaires spéciaux, moins solubles . Cette saturation, en effet, ne paraît pas compatible avec la vie du végétal, non plus qu'avec la libre circulation, laquelle tendrait à ramener les liquides de la plante jusqu'au sol. Dans le sol, d'ailleurs, la solution aqueuse du sel minéral n'est pas saturée, ainsi qu'il a été dit. Il pourrait en être autrement pour une plante arrivée à la période de marcescence, et nous avons observé quelquefois ce genre de phénomènes aboutissant, par exemple, à l'efflorescence du salpêtre dans une plante mourante. A ce moment, en effet, la plante cesse de pouvoir retenir l'eau, qui maintenait ses tissus dans leur état normal de vitalité.

Quant à la répartition du sulfate de potasse dans l'Amarante qui l'a absorbé, elle est très digne d'intérêt. On remarquera, en effet, que la proportion relative de ce sel est bien moindre dans les inflorescences que dans les feuilles : ce qui semblerait indiquer quelque influence réductrice plus intense, exercée dans les premiers organes. Ils y seraient réduits, au même titre que le sont les azotates, au moment de l'activité des fonctions génératrices. Toutefois, d'après les analyses citées plus haut, la réduction des azotates s'opère plus activement dans les feuilles que dans les inflorescences, au sein des Amarantes ; contrairement à ce qui a été observé ici pour les sulfates. En fait, dans l'expérience présente, la dose relative de potasse dans les inflorescences était un peu plus que moitié de ce qu'elle était dans les feuilles, d'après les résultats des analyses ci-dessus ; tandis que la

dose relative du sulfate de potasse, dans les inflorescences, ne représentait guère que le dixième de la dose relative contenue dans les feuilles.

Remarquons spécialement la proportion du sulfate de potasse, comparée à celle de la potasse totale, dans les diverses parties de la plante. Dans la racine et dans la tige, les sulfates sont minimum : en effet, le 2 août, ils contenaient le sixième de la potasse totale dans la racine ; le cinquième dans la tige, le tiers dans les inflorescences.

Le 21 septembre les sulfates répondaient au quart de la potasse totale dans la racine ; au cinquième dans la tige ; au dixième dans les inflorescences ; tandis qu'ils contenaient la moitié de la potasse totale dans les feuilles.

Ceci montre, d'une part, que les liquides de la plante deviennent de plus en plus riches en sulfates (par suite de l'évaporation), à mesure qu'ils s'y élèvent, en marchant de la racine vers les feuilles : à l'exception toutefois de l'inflorescence, siège de réactions spéciales.

Mais il en résulte, par contre, que les échanges endosmotiques ou autres, qui se font entre les liquides du sol et les liquides de la plante dans les racines, sont opérés conformément à la loi générale de cet ordre de phénomènes ; c'est-à-dire dans des conditions telles que la dissolution du sol, qui fournit le sulfate à la plante, demeure toujours plus riche que la dissolution qui pénètre dans les vaisseaux de la racine.

Nous insistons particulièrement sur ce résultat, obtenu avec un sel défini et stable, tel que le sulfate de potasse, à cause des inductions qu'il est légitime d'en tirer relativement à la formation des azotates dans les Amarantes. En effet, les liquides intérieurs des Amarantes sont souvent beaucoup plus riches en azotates que l'eau du sol, où leurs racines sont plongées : les premiers liquides contenant plusieurs mil-

lièmes d'azotate de potasse, parfois un et jusqu'à deux centièmes; tandis que la dose des azotates dans l'eau du sol, au même moment, ne montait qu'à un dix-millième. Les azotates des Amarantes, loin de pouvoir passer du sol dans les racines, d'après les lois connues de l'endosmose, devraient donc tendre à s'échapper des racines pour retourner au sol. La pauvreté relative des Amarantes en sulfates, dans la tige, contraste également avec la tendance des azotates à s'accumuler (ou à se former), au sein de cette tige, dans les mêmes espèces. Nous reviendrons sur ces questions, en étudiant les plantes développées dans un sol saturé de salpêtre.

Voici maintenant l'expérience sur le Pourpier.

Pot n° 15. — Le pot n° 15 était pareil au pot n° 13 (p. 188). Il contenait le même poids de la même terre ($45^{kgr},5$), avec les mêmes doses d'eau, de potasse préexistante, d'azotate, enfin de sulfate additionnel ($395^{gr},4$).

1. On y semé le 31 mai des graines de Pourpier pesant 1 gramme.

2. Le 15 juillet, on a prélevé un pied en bon état, offrant des boutons floraux. Il pesait, à l'état humide, $92^{gr},7$; à l'état sec, $5^{gr},4$. Il contenait $K^2O = 0^{gr},348$, soit 6,4 pour 100 de la matière sèche. C'est sensiblement la même richesse que pour l'Amarante de l'expérience précédente.

3. Le 22 août, on a enlevé cinq pieds, inégalement développés, les uns en fleur, les autres déjà défleuris. L'analyse a donné, pour un pied moyen :

	Poids humide.	Poids sec.
	gr.	gr.
1. Racines	1,4	0,26
2. Tiges, fleurs et inflorescences	56,3	6,54
3. Feuilles	19,5	1,28
Total	77,2	8,08

La dose de potasse dans ces diverses parties était :

	K^2O totale. — Poids absolu.	K^2O totale. — Poids relatif.	Dose du sulfate de potasse — Poids absolu.	Dose du sulfate de potasse — Poids relatif.	Potasse du sulfate. — Poids absolu.	Potasse du sulfate. — Poids relatif.
	gr.		gr.		gr.	
1.....	0,014	5,4	0,005	2,0	0,0027	1,0
2.....	0,372	5,7	0,084	1,3	0,0452	0,7
3.....	0,058	4,6	0,091	7,0	0,0506	4,0
Total...	0,444	5,5	0,180	2,2	0,0985	1,2

L'accumulation de la potasse dans les feuilles est surtout sensible dans le calcul des poids relatifs, quoique la grande prépondérance des tiges et inflorescences la rende moins manifeste comme poids absolu. Dans les feuilles, presque toute la potasse d'ailleurs est à l'état de sulfate; tandis que dans la racine ce sel ne renferme que la cinquième partie de la potasse, et la huitième environ dans les tiges et inflorescences.

4. 21 septembre. Neuf pieds très inégalement développés, à moitié desséchés et couverts de graines. Pour un pied moyen, on a trouvé :

	Poids humide.	Poids sec.
	gr.	gr.
1. Racines	1,07	0,19
2. Tiges et inflorescences	32,5	3,5
3. Feuilles	5,2	0,44
Total	38,77	4,13

	Potasse totale. — Poids absolu.	Potasse totale. — Poids relatif.	Sulfate de potasse. — Poids absolu.	Sulfate de potasse. — Poids relatif.	Potasse du sulfate. — Poids absolu.	Potasse du sulfate. — Poids relatif.
	gr.					
1.....	0,011	5,9	0,007	3,7	0,003	1,5
2.....	0,374	10,6	0,085	2,4	0,045	1,3
3.....	0,051	11,4	»	»	»	»
	0,436	10,4				

Les conclusions sont analogues à celles de l'expérience précédente. En outre, on s'est assuré que le sulfate de potasse

était également accumulé dans les feuilles; mais l'analyse a été perdue par accident.

DEUXIÈME SÉRIE. — *Acétate de potasse.*

L'acétate de potasse est un sel organique qui existe dans certaines plantes et qui, dans tous les cas, est comparable aux sels préexistants, ou susceptibles de se produire dans les végétaux.

POT N° 10. — Les conditions générales de l'expérience faites avec ce sel ont été les mêmes, quant aux poids de la terre et aux autres circonstances essentielles, qu'avec le sulfate de potasse. Les deux pots étaient d'ailleurs juxtaposés. Seulement, au lieu de sulfate, on a mélangé à la terre $327^{gr},7$ d'acétate de potasse, contenant 179 grammes de potasse (K^2O). Ce sel n'a pas tardé, en s'altérant dans la terre, à lui communiquer une réaction alcaline, qui y a déterminé la formation de matières brunes et humiques. Celles-ci ont entravé d'abord la végétation : cependant, elle a fini par prendre le dessus.

L'azotate de potasse naturel, contenu dans cette terre au début, s'élevait à $0^{gr},63$ (soit $0^{gr},29$ K^2O) ; à la fin on a trouvé $2^{gr},10$ de ce sel (soit $0^{gr},98$ K^2O). La proportion en avait donc triplé : ce qui montre que le milieu, malgré la présence des matières brunes, n'était pas devenu réducteur.

Voici les résultats observés sur l'Amarante pyramidal.

1. 31 mai. Quinze pieds ont été repiqués;

Un pied moyen pesait : humide, $2^{gr}43$; sec, $0^{gr},271$.

Il contenait $0^{gr},0183$ de potasse (K^2O), soit 6,7 pour 100.

Presque tous les pieds ont péri au début, sauf trois.

. 15 juillet. Avant floraison.

n pied assez bien développé. Poids humide, $24^{gr},8$;

sec, 3gr,8 ; il renferme : potasse, 0gr,232 ; soit 6,1 pour 100.

Cet alcali a été emprunté au sol, proportionnellement à la formation simultanée des principes hydrocarbonés, venus en partie de l'atmosphère. Il est digne d'intérêt que la quantité relative de la potasse observée ne diffère pas de celle de la potasse, dans les diverses espèces d'Amarante, développées au même degré dans un sol normal (8,0 *A. caudatus* et *melancolicus*; 4,1 *A. nanus*; 4,3 *A. gigeanteus*; 4,4 *A. pyramidalis*, etc.), d'après nos analyses antérieures.

3. 22 août. Un pied sans fleurs.

	Plante. — Poids humide.	Plante. — Poids sec.
	gr.	gr.
Racine	15,9	2,85
Tige	69,9	8,50
Feuilles	43,2	7,60
	129,0	18,95

	Potasse — Poids absolu.	Potasse — Poids relatif.
	gr.	
Racine	0,196	6,8
Tige	1,042	12,3
Feuilles	0,181	2,4
	1,419	7,5

La potasse totale ne sort pas des limites observées dans un sol naturel. Son accumulation dans la tige répond également aux observations qui ont été faites sur la même espèce arrivée à un degré de développement analogue, et dans lesquelles on a observé 13,8 centièmes de carbonate, c'est-à-dire 9,4 centièmes de potasse.

4. 20 septembre. Un pied bien développé, avec fleurs.

	Plante. — Poids humide.	Plante. — Poids sec.
	gr.	
Racine	8,9	2,3
Tige	118,3	26,0
Feuilles	37,1	7,9
Inflorescences	20,8	4,2
Total	186,1	40,4

	Potasse. — Poids absolu.	Potasse. — Poids relatif.
	gr.	
Racine	0,119	5,2
Tige	1,829	5,9
Feuilles	0,636	8,0
Inflorescences	0,231	5,5
	2,516	6,2

La potasse a émigré en partie dans les feuilles et les inflorescences; précisément comme dans nos expériences antérieures sur la même espèce. Ses proportions relatives, dans les différentes parties de la plante, demeurent comprises entre les limites des oscillations déjà observées sur les Amarantes, pour la même période de la végétation.

Il en résulte que la présence d'une dose considérable de potasse dans le sol, sous une forme facilement absorbable, n'a pas exercé d'influence marquée sur la fixation de cet alcali dans la plante. Les silicates alcalino-terreux et autres composés insolubles, qui la retenaient à l'état insoluble dans notre terre, la fournissaient déjà à la nutrition du végétal en dose suffisante, sous la seule influence des actions chimiques naturelles : telles que l'action de l'eau, de l'acide carbonique, des carbonates et des principes organiques divers du sol, lesquelles tendent à attaquer lentement ces silicates.

TROISIÈME SÉRIE. — *Azotate de potasse.*

Ce sel présente un intérêt particulier, attendu que sa formation et son accumulation caractérisent certaines espèces, telles que les Amarantes, déjà étudiées par nous à ce point de vue depuis plusieurs années.

On a opéré avec ce sel, dans des conditions semblables à celles adoptées pour le sulfate et l'acétate ; sauf ce point que l'azotate alcalin pesait 361gr,5, renfermant 168 grammes de potasse (K^2O). L'eau contenue dans le sol s'élevait, au début, à 9kg,7 pour 45kg,5 de terre. A l'état isolé, cette eau aurait suffi pour tenir en dissolution 3,7 pour 100 d'azotate, d'après les chiffres ci-dessous, c'est-à-dire une dose inférieure à la saturation. Cette quantité a été maintenue à peu près constante, par arrosage, jusqu'à la fin.

On a planté des pieds d'Amarante pyramidal. Or, circonstance remarquable, la richesse de la plante en potasse a été trouvée de même ordre de grandeur que dans les expériences précédentes, aux mêmes époques de la végétation; c'est-à dire que la présence de cet alcali, sous forme soluble et facilement absorbable d'une façon immédiate, n'en a pas modifié l'assimilation par la plante. Le poids de l'azotate de potasse a été spécialement déterminé.

Voici les résultats observés :

31 mai. On repique neuf pieds d'Amarante.

Un pied moyen pèse 2gr,43 humide ; 0gr,271 sec.

Il contient 0gr, 0183 de potasse, soit 6,74 pour 100.

3. 22 *août*. On enlève trois pieds, renfermant 1gr,55 d'azotate, ou 6,2 centièmes : ils contiennent 35 centièmes de la potasse totale. Enfin, le rapport du poids de l'azotate à celui de l'eau est le suivant : 1,5 en centièmes.

4. 21 septembre. — Il ne reste qu'un pied très vigoureux, avec un peu de fleurs.

Voici les résultats de son analyse détaillée :

	Plante totale.	
	Poids	
	humide.	sec.
	gr.	gr.
1. Racines..............	55,4	17,99
2. Tiges................	380,8	83,24
3. Feuilles.............	124,5	36,51
4. Inflorescences........	15,3	4,09
Total...............	577,0	141,83

	Potasse.	
	Poids	
	absolu.	relatif.
	gr.	
1....................	0,897	5,1
2....................	6,444	7,7
3....................	2,490	6,8
4....................	0,987	4,6
	10,017	7,1

Potasse de l'azotate. — Poids total	
absolu.	relatif.
9gr,68	6,9

Azotate de potasse. — Poids total	
absolu.	relatif.
4gr,50	3,2

Rapport du poids de l'azotate au poids de l'eau.... 2,2

On n'a pas poussé plus loin ; mais il est certain, d'après nos analyses antérieures, que la proportion relative des azotates aurait diminué, à mesure que la floraison se serait développée.

Comparons ces résultats avec ceux qui ont été constatés sur les Amarantes développés en pleine terre, dans un sol

naturel, aux périodes correspondantes de leur végétation.

La dernière expérience répond à l'analyse d'un pied de la même espèce à floraison ébauchée, pesant 81gr,58 (sec) et renfermant 6,4 centièmes d'azotate de potasse. La potasse de l'azotate y représentait les 39 centièmes de la potasse totale; au lieu des 47 centièmes dans l'échantillon actuel. Le rapport de l'azotate au poids de l'eau était 0,9 centième, au lieu de 2,2.

De même avec l'*A. caudatus*, on a trouvé, à l'époque de la floraison commençante : 5,2 centièmes d'azotate, renfermant les 31 centièmes de la potasse;

Avec l'*A. gigeanteus*, dans des conditions analogues, on a trouvé 5,2 centièmes d'azotate, renfermant 30,5 de la potasse totale : le rapport de ce sel au poids de l'eau étant 0,9.

Pour l'*A. melancolicus*, dans des conditions analogues, on a trouvé 6,0 centièmes d'azotate, renfermant les 44 centièmes de la potasse; le rapport du sel au poids de l'eau étant 1, 2, etc.

On voit par ces comparaisons que la formation de l'azotate de potasse dans l'Amarante dépend surtout de la période de la végétation, et non de la proportion du sel dans le sol; attendu qu'elle atteint le même ordre de grandeur relative :

Dans un sol naturel, ne contenant que des traces d'azotates, où le rapport de ces sels à l'eau ne s'écarte guère que d'un dix-millième,

Et dans un sol enrichi à dessein, et où la dose de l'azotate comparée à celle de l'eau est voisine de 4 centièmes, c'est-à-dire de la saturation à basse température.

La formation de l'azotate de potasse dans les Amarantes n'est donc pas en relation avec la quantité de ce sel contenue dans le sol, non plus qu'avec le degré de saturation de l'eau du sol.

A cet égard, ajoutons encore que, dans notre expérience actuelle, la richesse possible des solutions aqueuses d'azotate, contenues dans le sol, est double ou triple de la richesse possible des solutions aqueuses contenues dans la plante. Un tel rapport rendrait praticable le passage de ce sel du sol dans la plante, par simple endosmose, dans l'expérience présente ; c'est-à-dire conformément au résultat mis en évidence par nos expériences sur le sulfate de potasse.

Au contraire, dans les expériences précédentes, les solutions d'azotate dans la plante étaient 10 à 20 fois aussi riches que celles du sol : condition dans laquelle l'azotate aurait été susceptible de passer en sens inverse de la plante dans le sol, loin d'être absorbé par la première. Ces relations sont caractéristiques.

En effet, le procédé suivant lequel les sels passent par simple endosmose, de la terre dans la plante, paraît conforme aux lois physiques de la dialyse, ainsi que le confirment les observations faites avec le sulfate de potasse.

Or la plupart des plantes renferment de l'azotate de potasse, comme nous l'avons montré. Tant qu'il ne s'agit que de traces, il est permis d'invoquer la préexistence de ce sel dans le sol, d'où il pénétrerait à l'état dissous et par endosmose au sein de la plante. Mais la proportion de l'azotate de potasse dans les tissus des Amarantes et dans leurs racines en particulier est souvent beaucoup trop forte pour permettre cette explication. En réalité, on se mettrait ainsi en contradiction avec les lois physiques qui président aux échanges salins entre les liquides du sol et ceux de la racine. C'est donc là une nouvelle induction, propre à établir qu'il s'agit d'une véritable formation, accomplie au sein des tissus mêmes de ces végétaux.

CHAPITRE VI

SUR LA TRANSFORMATION DANS LE SOL DES AZOTATES EN COMPOSÉS ORGANIQUES AZOTÉS

Le rôle des azotates comme engrais dans l'agriculture est bien connu de tout le monde : ils concourent à la formation des tissus azotés des plantes et exercent une influence éminemment favorable à la végétation. Mais, quelles sont les réactions chimiques et les transformations intermédiaires, qui caractérisent cette action spécifique des azotates? C'est ce l'on n'a guère étudié jusqu'à présent. La plupart des auteurs paraissent admettre que les azotates agissent uniquement dans le sein du végétal lui-même, après avoir été absorbés en nature avec l'eau qui les tient en dissolution : ils arrivent ainsi dans les divers organes et spécialement dans les parties vertes, où l'observation prouve en effet qu'ils éprouvent des phénomènes de réduction, susceptibles d'engendrer les principes azotés de la plante. Les sels ammoniacaux et les matières azotées du sol lui-même, d'après certains écrivains, devraient être nitrifiés au préalable, avant de pénétrer dans les végétaux. En tout cas, c'est sur ces genres de matériaux que se forment les azotates sous l'influence des ferments nitriques. Sans prétendre aborder dans toute leur étendue les questions de chimie agricole et physiologique ainsi soulevées, je vais établir par des faits que les azotates renfermés dans le sol n'y subsistent pas intégralement, même indépendamment de la formation des végétaux supérieurs. Au contraire, ils

peuvent s'y changer en principes azotés, de nature organique, sous l'influence des actions réductrices dues, soit aux agents chimiques proprement dits, soit à certains microbes existant dans le sol; microbes qui s'empareraient de l'azote combiné, lorsqu'il leur est offert sous une forme convenable, de préférence à l'azote libre de l'atmosphère : exerçant ainsi une action inverse de celle des microbes de la nitrification qui fonctionnent lorsque la terre se trouve placée dans des conditions oxydantes.

Voici les faits :

Dans un pot renfermant 43kg,3 de terre (supposée séchée à 100°) et 9kg,2 d'eau, on a ajouté 361gr,5 d'azotate de potasse : soit une dose contenant sensiblement la moitié de la potasse totale préexistante dans cette terre et les deux tiers de son azote (50 grammes dans l'azotate). La proportion d'eau était calculée de façon que le salpêtre pût être regardé comme dissous à toute température; la solution faite avec cette eau isolée en contiendrait environ 4 centièmes; le sel avait d'ailleurs été incorporé avec soin, de façon à obtenir un système homogène. Ce pot a été laissé à l'air libre, sous un abri ouvert de tous côtés, mais empêchant l'accès de la pluie, du 15 avril au 25 septembre 1887. Au début, la terre contenait 1gr,669 d'azote organique par kilogramme sec, soit 72gr,3 pour la totalité. A la fin de l'expérience, on a lessivé méthodiquement la terre avec 135 litres d'eau, ajoutés par portions successives, de façon à l'épuiser d'azotates. Elle retenait alors, d'après analyse, dans 1 kilogramme sec : azote organique 2gr,0467; ce qui fait un gain de 0gr,3777, c'est-à-dire 16gr,4 sur la totalité du pot, ou près du quart de l'azote organique initial.

Craignant que cette terre n'eût retenu un peu d'azotate, on a lavé de nouveau un kilogramme de la terre déjà épuisée,

en la lessivant méthodiquement avec 20 fois son poids d'eau. On a obtenu ensuite, pour 1 kilogramme supposé sec :

	gr.	
Azote organique insoluble...............	1,9492	
Azote ammoniacal, dans les eaux de lavage (par la magnésie)...............	0,0020	2gr,0022
Azote nitrique.........................	0,0000	
Azote organique, dans les eaux de lavage.	0,0510	

Le chiffre total 2gr,0022 ne diffère pas sensiblement de 2gr,047, eu égard à la complication de l'analyse ; il en résulte que la terre était bien débarrassée d'azotates, dès le premier lavage.

Si l'on compare le poids de l'azote organique fixé par la terre (16gr,4) avec le poids de l'azote du salpêtre initial (50gr,087), on voit que la terre a fixé dans ces essais le tiers environ de l'azote initial du salpêtre auquel elle avait été mélangée.

Une expérience semblable et simultanée, mais avec le concours de la végétation, a été faite avec un autre pot, contenant également 43kg,3 de terre (supposée sèche) et 9kg,2 d'eau : on a ajouté 361gr,5 de salpêtre. Le 31 mai, on a repiqué dans le pot 11 pieds d'Amarante pyramidal, dont l'ensemble pesait, à l'état sec, 1gr,899. Tous les pieds se sont développés, d'abord avec quelque difficulté. Cependant le dernier pied avait fini par prendre un grand développement (577 grammes humide, 164 grammes sec). Le poids total (à l'état sec) de ces onze plantes, arrachées à trois époques successives, s'est élevé à 197gr,2, renfermant en tout 5gr,83 d'azote. Malgré la grande richesse du sol en salpêtre, la dose de ce sel accumulé dans la plante, soit 12gr,49 en tout, est demeurée inférieure à la dose du même corps obtenue dans plusieurs de nos expériences précédentes, faites sur un sol naturel ne contenant que des traces d'azotates. La concen-

tration des sucs de la plante en salpêtre (3 centièmes au maximum) est restée également au-dessous de la concentration de l'eau du sol (4 centièmes), dans cette expérience : contrairement à ce qui arrive dans les expériences ordinaires faites avec les Amarantes. Toutes ces circonstances montrent que la formation du salpêtre dans les Amarantes n'est pas un fait simple, qui soit en corrélation directe avec l'existence et la proportion de ce même sel dans le sol. Quoi qu'il en soit, la terre a été analysée à la fin de l'expérience, et l'on a constaté que, malgré l'influence de la végétation, la terre s'était enrichie en matière azotée, aussi bien que dans l'expérience précédente où le sol était nu. En effet, cette terre, lessivée méthodiquement avec 135 litres d'eau, de façon à éliminer les azotates, contenait ensuite par kilogramme (sec) : azote organique 2gr,0646; à peu près le même chiffre que ci-dessus, soit un tiers de l'azote du salpêtre.

Comme contrôle, on a repris la terre déjà épuisée par l'eau et on l'a également lessivée de nouveau, toujours méthodiquement, avec 20 fois son poids d'eau; ce qui a fourni par kilogramme :

	gr.	
Azote organique insoluble...............	2,0181	2gr,1196
Azote ammoniacal dans les eaux de lavage.	0,0095	
Azote nitrique dans les eaux de lavage...	0,0000	
Azote organique soluble dans les eaux ...	0,095	

chiffre qui ne diffère pas sensiblement de 2,0646.

Ces résultats me semblent offrir quelque intérêt. Ils montrent en effet que l'assimilation de l'azote des azotates par les plantes est accompagnée, sinon précédée, par leur transformation en composés organiques azotés dans le sol, sous l'influence de réactions chimiques et de microbes spéciaux. Ces derniers sont peut-être les mêmes que ceux qui fixent l'azote libre de l'atmosphère dans un sol où les azotates font

défaut; seulement, si l'on fournit à ces microbes de l'azote combiné, et dès lors plus aisément assimilable, ils le prennent sans doute de préférence. On conçoit comment il pourrait se former par là de véritables composés azoïques, dérivés à la fois des composés oxygénés et des composés hydrogénés de l'azote.

En tous cas, deux ordres d'actions distinctes, sinon opposées, se font concurrence dans la terre végétale. D'une part, les microbes de la nitrification tendent à transformer en azotates les sels ammoniacaux et les matières organiques azotées du sol, conformément aux mécanismes si bien étudiés par MM. Schœsing et Muntz. Mais d'autres actions chimiques et d'autres microbes, antagonistes des premiers, opèrent en sens inverse et tendent à reprendre ces azotates et à les ramener à l'état de matières organiques azotées.

On s'explique par là pourquoi la nitrification ne s'exerce jamais que sur une fraction limitée des composés azotés du sol, au lieu de les nitrifier à la longue en totalité ; surtout quand les azotates formés demeurent dans le sol en présence des matières azotées génératrices, sans être éliminés à mesure par l'efflorescence, ou par l'action d'un dissolvant.

Une opposition analogue existe entre le rôle des microbes aérobies, identiques ou non aux précédents, qui fixent l'azote libre de l'atmosphère, et le rôle inverse des microbes anaérobies, présidant aux fermentations, putréfactions et autres actions réductrices, susceptibles de régénérer l'azote libre aux dépens des composés organiques azotés; j'ai signalé l'action antagoniste de ces deux groupes de microbes.

Entre ces divers couples de réactions contraires, qui s'exercent sur l'azote et sur ses combinaisons, il s'établit à chaque instant dans le sol un équilibre complexe, réglé à la fois par la vitalité propre des divers microbes et par les conditions

physico-chimiques d'humidité, de porosité, d'oxydation, d'aération, d'échauffement ou de refroidissement, d'éclairage enfin et d'électrisation. C'est dans ce milieu mobile, alimenté par l'atmosphère et les engrais, que les végétaux viennent puiser les composés azotés, d'origine minérale ou organique, qu'ils ont besoin d'assimiler ; et cette assimilation s'accomplit, elle aussi, en vertu des propriétés des cellules vivantes des végétaux, lesquelles exercent sur l'azote et sur ses composés certaines actions spécifiques, souvent comparables ou identiques à celles des microbes contenus dans le sol. La corrélation qui existe entre les phénomènes chimiques proprement dits, les actions de microbes isolés et les actions de cellules agglomérées dans les végétaux proprement dits, apparaît ainsi sous un nouveau jour.

CHAPITRE VII

SUR LA FORMATION DE L'ACIDE AZOTIQUE AUX DÉPENS DE L'AZOTE DE L'AIR

I

La formation des azotates dans les tissus de certains groupes de plantes soulève un problème plus général, celui de savoir quelle est l'origine véritable de l'acide azotique ainsi constaté. En admettant qu'il ne préexiste pas dans les liquides fournis par le sol, ce qui semble établi par les Amarantes notamment, provient-il de l'oxydation des sels ammoniacaux et des principes amidés contenus dans ces plantes, quelle qu'en soit d'ailleurs l'origine? ou bien est-il susceptible de prendre naissance sous des influences spéciales, chimiques, électriques, microbiennes, aux dépens de l'azote libre de l'atmosphère?

En fait, la transformation des sels ammoniacaux en principes organiques amidés, par des agents oxydants fort divers, est facile à réaliser dans les expériences de laboratoire et elle s'effectue dans la terre végétale, sous l'influence de fermentations déterminées par des microorganismes spéciaux, dans des conditions qui ont été précisées par une belle série d'expériences de MM. Muntz et Schlœsing. J'ai montré plus haut que la formation des azotates, au sein des Amarantes, paraissait se rattacher à une réaction du même ordre.

Quant à l'oxydation directe de l'azote de l'air, elle s'accomplit sous l'influence de l'étincelle électrique, dans les labo-

ratoires, et de la foudre et des éclairs, dans l'atmosphère, ainsi que l'a démontré, il y a un siècle, Cavendish, par ses célèbres découvertes. Il opérait en présence des alcalis, afin de fixer l'acide azotique. Ce sont là des expériences que l'on reproduit aujourd'hui dans tous les cours. Quelques étincelles, dans un flacon rempli d'air, suffisent pour faire apparaître la vapeur rouge du peroxyde d'azote. Mais la production des orages est un phénomène accidentel et de courte durée dans la nature.

Les oxydations lentes et les réactions lentes de l'électricité atmosphérique humide, sous des tensions normales et sans décharge violente, représentent des conditions beaucoup plus générales. J'ai dirigé des expériences dans ce sens.

En fait, on savait déjà que l'oxydation lente de certains corps, tels que le phosphore, produit à la fois de l'ozone et de l'acide azotique. J'ai constaté qu'il en est de même de divers composés organiques, tels que l'éther (notamment cet ouvrage, t. I, p. 491) ; mais la proportion d'acide azotique ainsi formée est très faible.

L'effluve électrique, dès qu'elle acquiert une certaine tension, peut développer deux réactions fixatrices de l'azote libre, à savoir : une oxydation directe, qui développe de petites quantités d'acide azotique, et une fixation de cet azote par l'eau, qui forme de l'acide azoteux, ou, pour mieux dire, de l'azotite d'ammoniaque.

II

On avait attribué la première action à une combinaison directe entre l'azote libre et l'ozone formé, soit dans les oxydations lentes, soit sous des influences électriques. Cette combinaison a été pendant longtemps invoquée comme l'une des origines principales de la nitrification naturelle. Elle a été

annoncée, en 1849, par M. Schönbein (*Denkschrift über das Ozon*, p. 16. Basel, october 1849). Voici son expérience :

3 000 litres d'air, contenus dans 50 flacons de 60 litres, fortement ozonisés par le phosphore, lavés à plusieurs reprises avec de l'eau, puis agités avec de l'eau de chaux (12 litres), ont fourni, après traitement par le carbonate de potasse, une certaine dose de nitrate de potasse, dose que Schönbein évalue à 5 grammes.

Ayant eu occasion de répéter cette expérience, qui renferme diverses causes d'erreur, et m'étant efforcé de les éviter, je suis arrivé à un résultat négatif, et Carius a été conduit depuis à la même conclusion. L'intérêt de la question est si grand que je crois utile de publier mes résultats avec un détail minutieux : il importe, soit que l'hypothèse de la nitrification provoquée par l'ozone disparaisse de la science, soit qu'elle vienne à être mieux établie par les essais de chimistes plus heureux que moi, s'il en est qui réussissent à démontrer la réalité de cette création et les conditions précises de son exécution.

Les causes d'erreur qui existent dans l'expérience de Schönbein sont les suivantes :

1° L'eau de chaux, préparée avec la chaux ordinaire, renferme des doses très notables d'azotate de chaux ; il est facile de s'en assurer, et les lavages ne réussissent pas toujours à éliminer ce sel, lequel existe uni à la chaux, à l'état d'azotate basique insoluble et difficilement dissociable.

Le carbonate de potasse n'est pas toujours exempt d'azotate.

2° L'oxydation lente du phosphore produit directement des composés nitreux, comme Schönbein l'a reconnu lui-même dans l'étude de divers échantillons d'acide phosphatique. Or ces composés ne sont pas éliminés par de simples lavages, tels que ceux que l'on peut pratiquer dans des

ballons de 60 litres : en particulier, les fumées qui se produisent au contact de l'air et du phosphore humide, demeurent fort longtemps en suspension, malgré les lavages, et elles sont très riches en composés nitreux.

J'ai cherché à me mettre à l'abri de ces deux causes d'erreur, en opérant avec des gaz parfaitement limpides et exempts de fumées, et en substituant à la chaux la baryte, qui peut être obtenue très pure, sous la forme d'un hydrate cristallisé et débarrassé de toute trace de nitrate par des lavages et des cristallisations répétées; cette purification est d'ailleurs indispensable, la baryte contenant, en général, des composés nitreux. On vérifie avec soin la pureté de l'eau de baryte employée, en précipitant l'alcali libre par l'acide carbonique, filtrant et évaporant l'eau mère au bain-marie, reprenant par un peu d'eau, filtrant et évaporant de nouveau. Le dernier résidu solide, traité par une goutte d'acide sulfurique concentré chargé de sulfate ferreux, en évitant avec soin tout échauffement des liqueurs, ne doit donner aucune teinte rosée. Ce caractère bien connu permet de déceler aisément $\frac{1}{100}$ de milligramme d'acide azotique, dans les conditions où j'opère.

L'ozone destiné à ces essais a été obtenu :

1° Avec l'oxygène modifié par l'effluve ;

2° Avec l'air et le phosphore.

1° *Oxygène ozonisé par l'effluve.* — L'oxygène pur avait été recueilli dans un gazomètre rempli d'eau bouillie préalablement, afin d'obtenir un gaz aussi exempt d'azote que possible. Il en renfermait cependant encore un à deux centièmes. On le dirigea bulle à bulle, dans un système de tubes concentriques (*voir* la figure dans les *Annales de physique et de chimie*, 5e série, t. X, p. 166, 1877), où il subit l'action de l'effluve, donnée par une puissante bobine de

Ruhmkorff. De là, le gaz passait dans des flacons d'un litre, remplis d'eau distillée et renversés sur un cristallisoir contenant le même liquide. On a rempli chaque flacon aux trois quarts avec l'oxygène ozonisé ; puis on a laissé écouler complètement le surplus de l'eau, qui s'est trouvée remplacée par l'air du laboratoire : on a réalisé ainsi un mélange d'air ordinaire avec l'oxygène ozonisé.

Une portion de l'oxygène ozonisé, ayant été recueillie séparément pendant le cours de l'expérience, a été analysée (1) : ce gaz renfermait 23 milligrammes d'ozone par litre. Par conséquent, chaque flacon employé dans l'expérience en contenait 17 ; soit, pour quatre flacons, 68 milligrammes d'ozone.

On a introduit aussitôt, dans chacun de ces flacons, 10 centimètres cubes d'eau de baryte; on a agité à plusieurs reprises et l'on a laissé le tout en contact pendant une nuit, temps au bout duquel l'ozone avait complètement disparu. L'eau de baryte, qui avait déterminé la destruction de l'ozone, a été traitée comme ci-dessus; elle n'a pas fourni une proportion d'azotate égale à $\frac{1}{100}$ de milligramme.

Cependant, et comme contrôle, la totalité de l'eau distillée, sur laquelle on avait recueilli d'abord le gaz ozonisé, a été réunie, additionnée de 10 centimètres cubes d'eau de baryte, évaporée, etc. Elle contenait un azotate en dose très appréciable, soit, estimée en acide azotique : 1 milligramme environ. Telle était la dose de composé nitreux formée sous l'influence de l'effluve, dans les conditions de l'expérience. On voit qu'elle ne représente pas deux centièmes du poids de l'ozone. On voit en même temps par là l'origine de l'erreur de Schönbein : elle est imputable à la formation des com-

(1) Sur le procédé d'analyse, *voir Annales de chimie et de physique* 5e série, t. X, p. 163.

posés nitreux, dans la réaction de l'effluve sur un mélange d'azote et d'oxygène.

En effet les deux formations, je veux dire celle de l'ozone et celle des composés nitreux, ont lieu à la fois, sous l'influence d'effluves très puissantes, mais dans des proportions très inégales.

Au contraire, vient-on à diminuer la tension qui produit les effluves, soit en restreignant le nombre des éléments Bunsen qui alimentent l'appareil Ruhmkorff, soit en rapprochant les boules qui limitent la distance explosive de la machine Holtz : dans un cas comme dans l'autre, l'ozone se forme dans l'air, et même assez rapidement, avec des tensions moyennes ; tandis que la proportion des composés nitreux devient nulle, ou plus exactement inappréciable à mes procédés de recherche.

La formation de l'ozone et celle des composés nitreux ne sont donc pas corrélatives. En outre, il paraît établi que la présence de l'ozone isolé ne détermine pas l'oxydation de l'azote, même avec le concours des solutions alcalines.

J'ai vérifié les mêmes faits avec l'ozone produit au moyen du phosphore.

2° *Air ozonisé par le phosphore.* — Dans un flacon d'une dizaine de litres, on a placé quelques bâtons de phosphore, sous une couche d'eau, et l'on a agité; l'air s'est rempli aussitôt de fumées blanches et très persistantes, chargées de composés nitreux. Au bout de vingt-quatre heures de repos, le gaz étant redevenu limpide et débarrassé de toute fumée, je l'ai fait passer, en le déplaçant par l'eau pure, dans quatre flacons de 2 litres, renversés sur un cristallisoir rempli d'eau distillée.

On a pris soin de remplir complètement les flacons avec l'air ozonisé par le phosphore, n'y laissant que l'eau adhérente aux parois.

Deux essais faits sur des échantillons du même gaz, obtenus simultanément, ont montré qu'il renfermait $5^{mg},7$ d'ozone par litre, soit, pour 8 litres : 46 milligrammes d'ozone. Ces 8 litres d'air ozonisé auraient dû fournir, d'après les données de Schönbein, 14 milligrammes d'azotate alcalin. J'ai introduit dans chaque flacon 10 centimètres cubes d'eau de baryte, j'ai agité et laissé reposer pendant une nuit; l'ozone avait alors complètement disparu.

J'ai ensuite opéré comme plus haut : le produit final renfermait seulement une trace d'azotate, trace inférieure à $\frac{1}{20}$ de milligramme. La présence de cette petite quantité s'explique aisément par celle d'une trace de composé nitreux préexistant dans la vapeur d'eau, dont l'air était nécessairement saturé. Il est facile, d'ailleurs, de constater l'existence de ces composés nitreux, à la dose de quelques milligrammes, dans l'eau qui a séjourné sur le phosphore et condensé les fumées originelles.

En résumé, j'ai vérifié les observations de Schönbein sur la formation des composés nitreux pendant l'oxydation lente du phosphore au contact de l'air; mais je n'ai pas réussi à constater l'oxydation de l'azote libre par l'ozone, en présence des alcalis.

III. — Sur la réaction entre l'azote et l'eau, sous l'influence de l'effluve électrique.

J'ai eu occasion d'exécuter les expériences suivantes, relatives à la formation de l'azotite d'ammoniaque sous l'influence de l'effluve. L'azote absolument pur et l'eau, placés entre deux tubes concentriques, et soumis pendant huit à dix heures à l'effluve d'une puissante bobine Ruhmkorff, ont fourni en effet de l'azotite d'ammoniaque :

$$Az^2 + 2\,H^2O = AzO^2H.AzH^3.$$

Au contraire, d'après mes essais, ce résultat ne paraît pas pouvoir être réalisé sous l'influence de faibles tensions électriques. Je rappellerai que les faibles tensions ne produisent pas non plus d'acide azotique, en réagissant sur l'air humide.

Les azotates et azotites contenus dans l'atmosphère et signalés par tant d'observateurs paraissent donc résulter exclusivement, ou à peu près, des décharges électriques disruptives, effectuées sous forme d'éclairs et de tonnerre. L'électricité atmosphérique, sous des tensions plus faibles, telle qu'elle se manifeste d'une manière continue, entre le sol d'une plaine et les couches d'air qui se trouvent en contact avec lui, n'a pas la propriété de déterminer la combinaison de l'azote libre, soit avec la vapeur d'eau, soit avec l'oxygène.

LIVRE III

ÉTUDES RELATIVES AUX ACIDES OXALIQUE, CARBONIQUE ET AUX SUCRES

CHAPITRE PREMIER

RECHERCHES SUR L'ACIDE OXALIQUE DANS LES VÉGÉTAUX (1)

PREMIÈRE PARTIE

Méthodes d'analyse.

L'existence du sel d'oseille est connue depuis des siècles, et la présence de l'acide oxalique a été signalée dans un grand nombre de végétaux ; mais il n'existe pas, à notre connaissance, de recherches méthodiques sur les conditions de sa formation, systématiquement étudiée dans plusieurs plantes et pendant tout le cours de la vie végétale, si ce n'est dans les feuilles de la betterave (2). Telle est la question que nous avons été conduits à examiner : l'un de nous avait déjà tenté de la traiter, il y a près de trente ans ; mais la mort du regretté Vilmorin père, qui lui fournissait les matériaux de ces études, interrompit le travail.

(1) En collaboration avec M. André.
(2) Al. Müller, 1860.

Elle se rattache à des recherches d'un caractère plus général. En effet, nous poursuivons l'étude systématique de la formation des acides dans les végétaux, en recourant à des méthodes spéciales, susceptibles de caractériser et de doser chacun d'eux. L'acide azotique a fait l'objet d'une étude développée, publiée en son ensemble, dans le présent volume. La formation des carbonates sera également examinée plus loin, et nous montrerons comment elle concourt à expliquer les variations du rapport de l'acide carbonique à l'oxygène, dans les gaz mis en jeu par la respiration végétale et par la fonction chlorophyllienne : variations dont la seule analyse des gaz libres ne saurait rendre compte, parce qu'elle néglige l'une des données fondamentales du problème. Nous expliquerons, à cette occasion, l'origine de l'excès d'hydrogène contenu dans les tissus végétaux, par rapport à la formule des hydrates de carbone. La formation de l'acide oxalique se rattache de la façon la plus étroite aux mêmes problèmes, ainsi que nous l'établirons par l'étude de l'oseille.

Nous allons consacrer la première partie de ce chapitre à l'exposé d'une méthode nouvelle et rigoureuse pour doser l'acide oxalique dans les plantes ; puis nous exposerons dans la deuxième partie les résultats obtenus par l'étude systématique du développement de quelques espèces choisies, savoir le *Chenopodium quinoa*, l'*Amarantus caudatus*, le *Mesembryanthemum cristallinum*, le *Rumex acetosa*, le *Solanum lycopersicum* (tomate) et le *Capsicum annuum* (piment), pendant les années 1885 et 1886.

Enfin, dans la troisième partie, nous montrerons quelles relations existent entre la formation de l'acide oxalique et celle des principes albuminoïdes.

Exposons d'abord nos méthodes d'analyse, relatives à

l'acide oxalique. L'acide oxalique signalé dans les végétaux l'a été le plus souvent d'après l'aspect des cristaux d'oxalate de chaux (*raphides*), observés au microscope : caractère sur l'insuffisance duquel il nous paraît superflu d'insister. C'est là, en réalité, une simple indication. Elle n'a d'ailleurs rien de quantitatif. Dans un certain nombre de cas, on a été plus loin, et l'on a cru pouvoir affirmer la présence de l'acide oxalique, d'après la seule existence d'un précipité par les sels de chaux, dans une liqueur acidulée par l'acide acétique, et cela conformément aux indications des Traités d'analyse les plus répandus. Mais ce caractère est insuffisant, comme nous l'avons observé. En effet, divers autres acides végétaux, l'acide racémique en particulier, donnent lieu également, dans ces conditions, à des précipités, lesquels ont dû conduire plus d'une fois à affirmer l'existence de l'acide oxalique dans des végétaux qui n'en contenaient point en réalité. Le sulfate de chaux a aussi donné lieu à des erreurs du même genre.

Ce n'est pas tout : dans le cas même où les précipités de ce genre contiennent de l'oxalate de chaux, cet oxalate n'est presque jamais pur, mais associé d'ordinaire avec des matières diverses, soit principes azotés coagulés, soit tartrate et racémate de chaux, ou même citrate de chaux entraîné, soit sulfate de chaux. La présence de ces corps étrangers ne permet pas de conclure du poids du sel obtenu celui de l'acide oxalique véritable.

Après de nombreux essais et tâtonnements, voici le procédé auquel nous nous sommes arrêtés : ce procédé s'applique à la fois aux oxalates solubles et aux oxalates insolubles contenus dans les plantes. Il permet d'obtenir l'oxalate de chaux pur, en présence des mélanges les plus divers.

Donnons-en le détail.

Il consiste à faire d'abord un extrait aqueux : 1° avec l'eau pure, pour les oxalates solubles; 2° avec l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique pour les oxalates insolubles.

1° *Oxalates solubles.* — Les différentes parties de la plante étant séparées les unes des autres, on les pèse aussitôt, puis on les broie dans un mortier; on verse les débris dans une capsule de porcelaine, on ajoute une quantité d'eau suffisante, on chauffe doucement jusque vers 100°, pendant une heure, et on laisse macérer vingt-quatre heures; puis on décante et l'on filtre; on traite les débris par une nouvelle quantité d'eau chaude, on décante et l'on filtre encore, enfin on exprime dans un linge. Les liquides clairs sont additionnés d'acide chlorhydrique étendu, portés à l'ébullition, filtrés de nouveau. Cela fait, on précipite l'acide oxalique sous la forme d'oxalate de chaux, ainsi qu'il sera dit plus loin. Le poids de cet oxalate permet de conclure celui de l'acide oxalique qui constituait, dans le jus de la plante, les oxalates solubles.

2° *Oxalates insolubles.* — Pour obtenir l'acide oxalique correspondant aux oxalates insolubles, il convient de déterminer dans une nouvelle opération, sous forme d'oxalate de chaux, le poids de l'acide oxalique constitutif des oxalates totaux, tant solubles qu'insolubles. On en conclut le poids de l'acide oxalique total, et ce poids, diminué de celui de l'acide des oxalates solubles, donne par différence le poids de l'acide contenu dans les oxalates insolubles.

Pour obtenir ainsi l'acide oxalique total, on opère sur un autre échantillon de la plante, prélevé simultanément, et dans les mêmes conditions que ci-dessus. On opère comme plus haut, sauf cette différence que l'on ajoute dès le début, à l'eau de macération, 20 à 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur (à 30 pour 100 environ d'acide réel) pour

400 centimètres cubes d'eau pure, et 100 grammes de plante humide : on chauffe pendant une heure, puis on fait macérer vingt-quatre heures et l'on poursuit comme plus haut.

Dans un cas comme dans l'autre, la liqueur, filtrée après ébullition, est additionnée d'ammoniaque en excès : ce qui détermine un précipité d'oxalate de chaux impur (provenant des sels calcaires préexistant dans la plante), précipité plus ou moins coloré et mêlé de matières floconneuses. Il s'agit de le séparer des sels insolubles formés par les autres acides végétaux (tartrique, citrique, etc.) et minéraux (phosphorique, sulfurique, etc.). A cette fin, on ajoute alors de l'acide borique dissous, en excès (50 centimètres cubes de solution concentrée). La présence de cet acide, jointe à celle du chlorhydrate d'ammoniaque (qui résulte de la saturation de l'acide chlorhydrique par l'ammoniaque), donne lieu à des sels doubles spéciaux ; la formation de ces derniers empêche la précipitation lente des tartrates, citrates, paratartrates, etc. ; elle donne lieu, en outre, à la redissolution des sels de ce genre, déjà précipités, comme nous l'avons spécialement vérifié par des études quantitatives.

Sans l'emploi de ces deux corps, acide borique et chlorhydrate d'ammoniaque, les dosages d'acide oxalique risquent d'être incorrects.

En effet, l'acide tartrique pur, en présence de l'acétate de chaux et de l'acide acétique, même avec addition de chlorhydrate d'ammoniaque, fournit, après quelque temps, un précipité cristallin.

Ce précipité est encore plus abondant et plus prompt avec l'acide racémique.

Il y a plus : si l'on opère avec l'acide oxalique mélangé d'acides racémique, ou tartrique, ou citrique, ou malique, le précipité d'oxalate de chaux, même formé en pré-

sence de l'acide acétique, est exposé à contenir des sels de chaux étrangers, entraînés avec lui : probablement à l'état des sels doubles, tel que le malotartrate, sel comparable au racémate, c'est-à-dire formé d'acide malique et d'acide tartrique, de même que le racémate est formé par l'association de deux tartrates isomères et symétriques.

A la vérité, l'emploi du chlorhydrate d'ammoniaque empêche la précipitation du citrate ; mais il n'a pas une efficacité suffisante avec le tartrate, ni surtout avec le racémate. Au contraire, l'acide borique, employé à dose suffisante, empêche la précipitation de ces derniers sels.

Cela fait, on acidule fortement par l'acide acétique, qui redissout les carbonates et divers autres sels, et l'on ajoute de l'acétate de chaux : on chauffe pendant une heure, sans ébullition, afin de permettre au précipité de se rassembler.

On le recueille ensuite sur un filtre et on le lave ; mais il est trop impur pour être pesé dans cet état.

C'est pourquoi on le place, avec son filtre, dans un ballon de 50 à 60 centimètres cubes ; on le redissout dans l'acide chlorhydrique étendu, on filtre, puis on précipite dans un autre ballon par l'ammoniaque, avec addition ultérieure d'acide acétique. On chauffe au bain-marie, pour rassembler le précipité, lorsque celui-ci est coloré en brun ; ce qui arrive souvent.

On répète au besoin deux fois ces redissolutions, précipitations, lavages, etc., en opérant chaque fois avec addition d'acide borique et de sel ammoniac.

Il s'agit maintenant de laver et de recueillir le précipité, sans avoir recours à un filtre de papier, qui entraverait la fin de l'analyse. Nous y sommes parvenus à l'aide d'un tour de main qui consiste à décanter la liqueur, à l'aide d'un petit siphon muni à son origine, c'est-à-dire au point immergé de

la courte branche, d'une petite boule de verre garnie d'amiante, laquelle arrête complètement l'oxalate de chaux. On lave le précipité resté dans le ballon, à deux ou trois reprises, avec de l'eau chaude, en décantant chaque fois.

A ce moment l'oxalate de chaux est pur et isolé dans le ballon. Pour l'obtenir en totalité, il suffit de redissoudre par l'acide chlorhydrique la petite dose retenue sur l'amiante dans le siphon, de la reprécipiter, de la laver séparément par



Fig. 5.

décantation, puis de la réunir à la masse principale dans le ballon; enfin on peut sécher et peser le tout. Au besoin, on peut changer ce sel en sulfate de chaux, que l'on calcine et pèse, suivant une marche bien connue.

Mais nous avons trouvé un procédé plus simple et plus élégant, qui ramène le dosage de l'acide oxalique à la mesure d'un certain volume gazeux : à savoir, le volume de l'oxyde de carbone résultant de sa transformation par l'acide sulfurique.

A cet effet, le précipité d'oxalate de chaux *pur*, une fois

lavé et séparé de l'eau, de façon à retenir 2 à 3 grammes au plus de celle-ci, est laissé au fond du ballon de 50 centimètres cubes, dans lequel on l'a lavé. D'autre part, on coupe la boule du petit siphon, renfermant l'amiante qui a retenu l'oxalate entraîné dans la décantation, et on la projette dans ce même ballon.

On introduit alors dans le ballon 15 centimètres cubes environ d'acide sulfurique concentré (bouilli); cette dose est nécessaire, la décomposition ne se faisant pas bien, quand le poids de l'eau excède les deux tiers de celui de l'acide sulfurique.

On adapte au ballon un bouchon percé de deux trous, dont l'un est destiné à recevoir un tube à robinet, par lequel arrive un courant d'acide carbonique; l'autre est ajusté à un réfrigérant serpentin ascendant, où se condense l'eau pendant l'ébullition; cette eau retourne sans cesse au ballon. Le réfrigérant se termine par un tube conduisant le gaz sur la cuve à mercure.

L'appareil disposé, on chasse rapidement l'air du ballon par un courant d'acide carbonique, que l'on arrête ensuite à l'aide du robinet; puis on chauffe doucement la liqueur, en récoltant les gaz sur une petite cuve à mercure, dans une éprouvette contenant une solution concentrée de potasse.

A la fin, on balaye de nouveau le ballon par l'acide carbonique. On achève alors d'absorber l'acide carbonique par la potasse; puis on transvase le gaz dans une éprouvette à robinet, de la forme spéciale imaginée par l'un de nous (ce volume, p. 81), pour séparer exactement les gaz des liquides. Lorsque la potasse liquide a été ainsi complètement écartée, on dessèche avec de la potasse solide le gaz restant, dans des conditions connues de température et de pression; puis on le traite par le chlorure cuivreux acide, de façon à absorber

l'oxyde de carbone : cette opération étant au besoin répétée deux fois, pour compléter l'absorption.

Le gaz résidu est séparé exactement du liquide, séché par la potasse solide, puis mesuré de nouveau.

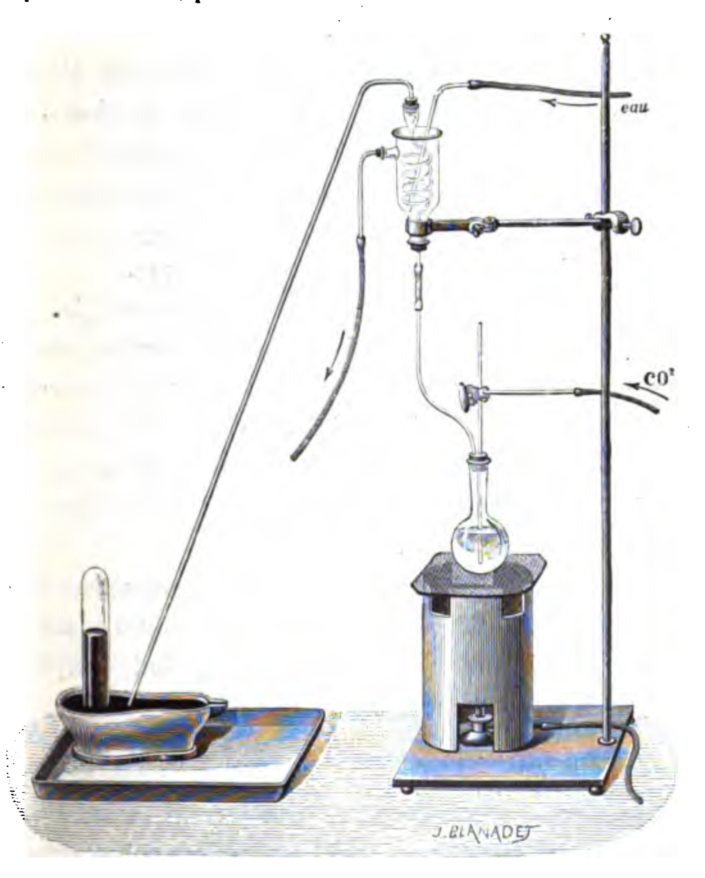


Fig. 6.

On conclut de là le volume de l'oxyde de carbone réel. Le volume réduit de l'oxyde de carbone est proportionnel au poids de l'acide oxalique.

Ce procédé exige que l'oxalate de chaux soit déjà purifié à l'avance, et qu'il ne soit mélangé ni avec d'autres sels

organiques (le sulfate de chaux et la silice n'ont pas d'inconvénients), ni avec des matières coagulées, ni avec les débris de papier d'un filtre; car toutes ces substances sont susceptibles de fournir aussi de l'oxyde de carbone, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré.

Nous avons vérifié, spécialement sur les sels désignés dans les analyses ci-dessous comme oxalate de chaux, que ces sels fournissent en effet l'oxyde de carbone et l'acide carbonique à volumes égaux. Il suffit pour cela d'opérer en retirant l'air du petit ballon au moyen de la pompe à mercure, avant de décomposer le sel par l'acide sulfurique.

Donnons quelques-unes des expériences de contrôle.

PREMIÈRE SÉRIE. — *Détermination des proportions relatives d'acide sulfurique et d'eau, capables de produire la décomposition complète de l'acide oxalique.* — Cette détermination était indispensable, attendu que nous nous proposions d'opérer sur l'oxalate de chaux humide et même placé sous une légère couche d'eau.

Nous avons opéré chaque fois avec 5 centimètres cubes d'une solution d'acide oxalique, exactement titrée et susceptible de fournir théoriquement un volume (réduit) d'oxyde de carbone égal à $54^{cc},9$:

1. Acide sulfurique bouilli................	40 cent. cubes.
Eau.................................	15 —

On introduit l'acide oxalique (5 centimètres cubes) dans le ballon et l'on fait bouillir pendant quarante-cinq minutes. On obtient :

Oxyde de carbone.....................	$54^{cc},1$

Autre :

Au bout de vingt minutes.....	54 cent. cubes.

2. Acide sulfurique	40 cent. cubes.	
Eau	15	—
Acide oxalique dix fois aussi étendu...	5	—

Après trente minutes d'ébullition, on obtient :

Oxyde de carbone	$5^{cc},2$

3. Acide sulfurique	30 cent. cubes.	
Eau	15	—
Acide oxalique le plus concentré......	5	—

Après une heure d'ébullition, on obtient :

Oxyde de carbone	$54^{cc},5$

4. Acide sulfurique	40 cent. cubes.	
Eau	35	—
Acide oxalique le plus concentré.......	5	—

Après une heure d'ébullition, on obtient :

Oxyde de carbone	18 cent. cubes.

Après sept heures d'ébullition, on obtient :

Oxyde de carbone	$42^{cc},1$

Il résulte de ces nombres que l'acide sulfurique étendu avec son volume d'eau (solution oxalique comprise) ne décompose l'acide oxalique à l'ébullition qu'avec une extrême lenteur : du moins si l'on évite de faire varier la concentration, en ramenant à mesure l'eau dans le ballon à l'aide d'un serpentin ascendant, méthode suivie dans nos essais.

Lorsque le volume total de l'eau (tant ajoutée que provenant de la solution oxalique) ne surpasse pas les deux tiers du volume de l'acide sulfurique, la décomposition est totale en une heure. Ces rapports sont voisins de la composition $SO^4H^2 + 2H^2O$.

A fortiori la décomposition est-elle totale, lorsque l'eau est en proportion plus faible. C'est pourquoi nous avons pris soin de nous tenir toujours à et au-dessous de cette proportion, le volume de l'acide étant pris à peu près en proportion quadruple du volume des liquides restés dans le ballon avec l'oxalate de chaux.

DEUXIÈME SÉRIE. — *Action de l'acide sulfurique sur l'acide formique pur, ou mêlé d'acide oxalique.* — Nous avons fait ces expériences au début, dans l'espérance de trouver un procédé pour doser ces deux acides dans les jus végétaux sans aucune précipitation : mode d'opérer auquel l'altérabilité des principes naturels contenus dans ces jus nous a forcés de renoncer. Les renseignements fournis par nos essais n'en sont pas moins de quelque intérêt.

Commençons par l'acide formique pur.

5. SO^4H^2	30	cent. cubes.
Eau	15	—
Solution d'acide formique	5	—

La solution formique employée pouvait fournir théoriquement 58 centimètres cubes d'oxyde de carbone.

Après vingt minutes d'ébullition, on a obtenu en effet 58 centimètres cubes.

6. SO^4H^2	20	cent. cubes.
Eau	15	—

Solution formique 5 centimètres cubes, répondant à 58 centimètres cubes d'oxyde de carbone.

Après quarante-cinq minutes d'ébullition on obtient :

Oxyde de carbone	57	cent. cubes.

7. SO^4H^2	40	—
Eau	15	—

Solution formique décime 5 centimètres cubes, répondant à $5^{cc},8$ d'oxyde de carbone.

Après trente minutes d'ébullition : $5^{cc},3$.

8. SO^4H^2	20 cent. cubes.	
Eau	25	—
Solution formique	5	—

Après une heure d'ébullition : $21^{cc},2$ d'oxyde de carbone, au lieu de 58 centimètres cubes.

9. SO^4H^2	20 cent. cubes.	
Eau	35	—
Solution formique	5	—

Après une heure d'ébullition : une petite bulle gazeuse, que l'on a constatée d'ailleurs être formée par l'oxyde de carbone.

Il résulte des expériences 5, 6, 7 que l'acide formique est décomposé complètement par l'acide sulfurique, même étendu de son volume d'eau. Cette dernière proportion d'eau n'a pas donné de bons résultats avec l'acide oxalique. Au contraire, l'acide formique a été détruit dans un espace de temps où l'acide oxalique n'était encore décomposé qu'au tiers.

Mais si l'on porte le volume d'eau à une fois et demie celui de l'acide sulfurique, la décomposition de l'acide formique devient très lente ; et si le volume de l'eau est double de celui de l'acide sulfurique, elle est insensible.

Acides formique et oxalique mélangés.

10. SO^4H^2	20 cent. cubes.	
Eau	10	—

Solution d'acide formique.	5 c. c.	répondant à 58 c. c. d'oxyde de carbone	
Solution d'acide oxalique.	5 c. c.	» $53^{cc},4$	»
	Total	$111^{cc},4$	

Une heure d'ébullition.	Oxyde de carbone	92 c. c.
Deux heures et demie.	»	$111^{cc},1$

On voit par là que le mélange des deux acides ne parait guère influer sur leur décomposition simultanée.

En tout cas, l'action ménagée de l'acide sulfurique ne parait pas apte à les distinguer.

TROISIÈME SÉRIE. — *Acides citrique, tartrique, glucose, papier et acide sulfurique.*

Acide citrique.

					CO
11.	SO^4H^2.........	40 c. c.		30 minutes d'ébullition.	
	H^2O...........	15 c. c.			$28^{cc},4$
	Acide citrique.	5 c. c.	($\frac{1}{4}$ $C^6H^8O^7H^2O$ = 1 lit.)		
12.	Autre.		Id.	Id.	$31^{cc},$[illegible]
13.	SO^4H^2.........	20 c. c.		1 heure 25 minutes d'ébullition..... .	
	H^2O...........	15 c. c.			
	Acide citrique.	5 c. c.	Id.		$2^{cc},1$
14.	SO^4H^2.........	30 c. c.		30 minutes d'ébullition.	
	HO^2...........	15 c. c.			$26^{cc},0$
	Acide citrique.	5 c. c.	Id.		

Ainsi, l'acide sulfurique étendu avec les deux tiers de son volume d'eau, ou moins, détruit l'acide citrique en produisant de l'oxyde de carbone, environ CO pour $C^6H^8O^7$; tandis qu'en présence de son volume d'eau la réaction devient presque insensible même dans la durée d'une heure.

Acide tartrique.

					CO
15.	SO^4H^2.........	40 c. c.		Le mélange noircit. Au bout de 1 heure d'ébullition.	$36^{cc},1$
	Eau...........	15 c. c.		Plus de décomposition appréciable. On a fait passer un courant de CO^2 à trois reprises pour accélérer la réaction. A la fin, dégagement de SO^2.	
	Acide tartrique.	5 c. c.	($\frac{1}{4}$ $C^4H^6O^6$ = 1 lit.)		
16.	SO^4H^2...............	20 c. c.		1 heure d'ébullition (noircit très peu).	Très faible quantité d'oxyde de carbone.
	Eau..................	15 c. c.			
	Acide tartrique.......	5 c. c.			

Acide malique.

17.	SO^4H^2	10 cent. cubes.
	Acide malique ($C^4H^6O^5$ = 1 lit.)	5 —

On fait bouillir quarante-cinq minutes ; on obtient.

CO........................ 111cc,4

c'est-à-dire CO pour $C^4H^6O^5$.

18.	SO^4H^2	10 cent. cubes.
	Acide malique	5 —
	Eau	5 —

Quarante-cinq minutes d'ébullition ; on obtient seulement 4cc,8 d'oxyde de carbone.

Glucose et papier.

				CO
19.	SO^4H^2.. 40 cent. cubes. Eau.... 15 — Glucose. 5 c. c. (45 c. c. = 1 lit.)		Noircit dès le début. 1 heure et demi d'ébullition	17cc,4
20.	SO^4H^2 40 c. c. Papier à filtre 4gr,5 Eau 20 c. c.		La liqueur noircit et au bout de peu temps de chauffe elle dégage abondamment CO^2 et CO (qu'on n'a pas mesuré).	
21.	SO^4H^2 20 c. c. Eau 20 c. c. Papier 1gr,5		Mousse abondante, et noircissement. Dès le début, dégagement abondant de CO^2. CO environ.....	7 c. c.

D'après ces expériences, il n'est pas possible de compter sur l'emploi de l'acide sulfurique, appliqué directement aux liquides et substances provenant des végétaux, pour doser l'acide oxalique ; divers autres acides et matières étant attaqués, dans les mêmes conditions, avec production d'oxyde de carbone.

Nous avons été ainsi conduits à précipiter l'acide oxalique

sous forme d'oxalate de chaux, et à en séparer, par l'emploi de l'acide borique et du chlorhydrate d'ammoniaque, les autres acides organiques susceptibles de former aussi des sels de chaux insolubles. Voici le détail de ce nouvel ordre d'expériences de contrôle.

QUATRIÈME SÉRIE. — ***Analyses par précipitation.*** — Acide oxalique seul (23 décembre 1884).

22. Acide oxalique, 5^{cc} (donnant $54^{cc},9$ CO) + acétate de baryte; sel précipité, lavé à la trompe, puis additionné d'un volume connu d'eau et d'un volume du double d'acide sulfurique. On fait bouillir pendant quarante-cinq minutes; on obtient :

CO .... $53^{cc},9$

23. Acide oxalique, 5^{cc} + acétate de baryte + excès d'acide acétique, on lave le précipité, etc. On ajoute 1 volume d'eau et 3 volumes d'acide sulfurique.

On fait bouillir quarante-cinq minutes; on obtient :

CO .... $53^{cc},7$

24. Acide oxalique, 5^{cc} + acétate de chaux; précipité lavé avec un petit siphon portant une boule garnie d'amiante; la boule a été coupée et mise dans l'appareil à décomposition. Eau et acide sulfurique comme ci-dessus.

On fait bouillir quarante-cinq minutes; on obtient un volume de

CO .... $51^{cc},8$

Un accident survenu pendant cette analyse ne permit pas de la pousser plus loin.

25. Acide oxalique, 5^{cc} + acétate de chaux + excès d'acide acétique; précipité lavé, siphonné comme le précédent, puis traité de même.

On fait bouillir trente minutes; on obtient un volume d'oxyde de carbone égal à :

CO .... 54^cc^,1

Ces nombres montrent que la méthode s'applique à la séparation de l'acide oxalique, sous forme de sels de chaux ou de baryte, et à sa transformation en oxyde de carbone.

Dosage de l'acide oxalique mêlé avec divers autres acides organiques, par précipitation.

Acide tartrique.

26. Acide tartrique, 1^{cc} ($1^{mol} = 1^{lit}$) + acide oxalique, 5^{cc} (donnant $54^{cc},9$ CO) + eau, 25^{cc}.

On précipite sous forme de sels calcaires, avec le concours préalable du chlorhydrate d'ammoniaque, par addition d'acétate de chaux.

On obtient finalement, en opérant comme il a été dit :

CO .... $54^{cc},3$

27. La même expérience, faite avec le concours d'une solution d'acide borique seulement et d'acétate de chaux, a donné :

CO .... $55^{cc},2$

L'acide borique et le chlorhydrate d'ammoniaque empêchent donc la précipitation du tartrate de chaux en grand excès.

28. Acide oxalique, 5^{cc} + acide tartrique, 5^{cc}.

On précipite avec l'acétate de chaux avec addition d'acide acétique :

CO .... $159^{cc},6$

Ceci montre que le tartrate de chaux a été précipité en même temps que l'oxalate, malgré la présence de l'acide acétique libre en excès.

29. La même expérience faite avec acide oxalique, 5cc + acide tartrique, 1cc : AmCl + $C^2H^4O^2$ + acétate de chaux :

CO 72cc,2

La présence du chlorhydrate d'ammoniaque ne suffit donc pas toujours pour empêcher la précipitation du tartrate de chaux ; à moins d'en employer un grand excès.

30. La même expérience faite avec B^2O^3 + $C^2H^4O^2$ + acétate de chaux :

CO 55cc,2

L'acide borique est donc plus efficace que le sel ammoniac pour empêcher la précipitation du tartrate de chaux.

31. La même opération exécutée sans acide acétique :

CO 55cc,2

En résumé, on voit que la séparation du tartrate de chaux a eu lieu par le concours de l'acide borique, mais que l'acide acétique et le chlorhydrate d'ammoniaque, même réunis, ne fournissent pas de garantie certaine (28).

Acide citrique.

32. Acide citrique, 1cc ($1^{mol} = 1^{lit}$) + acide oxalique, 5cc (donnant 54cc,9 CO) + eau, 25cc.

On précipite sous forme de sels calcaires, en ajoutant à l'avance du chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'acétate de chaux. On opère comme plus haut.

On obtient finalement :

CO 53cc,3

Le chlorhydrate d'ammoniaque en excès a donc empêché la précipitation du citrate, en même temps que celle de l'oxalate avait lieu.

33. Même expérience avec le concours de l'acide borique seul + acétate de chaux.

On obtient :

CO .... $54^{cc},7$

Même résultat obtenu avec l'acide borique.

34. Même expérience avec AmCl + $C^2H^4O^2$ + acétate de chaux :

CO .... $54^{cc},3$

35. Même expérience avec B^2O^3 + $C^2H^4O^2$ + acétate de chaux :

CO .... $54^{cc},3$

36. Acide citrique, 5^{cc} + acide oxalique, 5^{cc} + acétate de chaux + acide acétique.

Quarante-cinq minutes d'ébullition.

CO .... $89^{cc},0$

L'acide acétique seul n'empêche donc pas la précipitation du citrate de chaux; mais le chlorhydrate d'ammoniaque et l'acide borique sont efficaces.

Acide malique.

37. Acide malique ($1^{mol} = 1^{lit}$), 5^{cc} + acide oxalique, 5^{cc} (donnant $54^{cc},9$ CO) + acide tartrique ($1^{mol} = 1^{lit}$), 1^{cc} + eau, 25^{cc} + acide borique + acétate de chaux. On précipite le sel calcaire, etc. Ébullition pendant vingt minutes.

On obtient :

CO .... $55^{cc},0$

Le malate de chaux et le tartrate de chaux n'ont donc pas été précipités avec l'oxalate.

38. Acide malique, 5cc + acide oxalique, 5cc + acide citrique (1mol = 1lit), 1cc + eau, 25cc + acide borique + acétate de chaux. On précipite, etc.

Ébullition pendant vingt minutes.

On obtient :

CO 53cc,5

Ainsi, le malate et le citrate de chaux n'ont pas été précipités.

39. Acide malique, 5cc + acide oxalique, 5cc + eau, 25cc + acétate de chaux. On précipite, etc.

Ébullition pendant vingt minutes.

On obtient :

CO 54cc,8

Acide racémique.

Cet acide est celui qui mérite le plus d'attention, le racémate de chaux se formant en présence des acides organiques libres et même de l'acide sulfurique.

40. Acide racémique, 2cc (1mol = 1lit environ) + acide oxalique, 5cc (donnant 54cc,9 CO) + eau, 25cc + borate d'ammoniaque, avec acide acétique + acétate de chaux.

On précipite comme ci-dessus, sans attendre trop longtemps.

On a obtenu finalement :

CO 53cc,5

Toutefois, nous avons observé que l'acide borique et le citrate d'ammoniaque, mélangé d'acide acétique, n'empêchent pas absolument la précipitation partielle du racémate de

chaux; mais elle n'a lieu qu'au bout de plusieurs heures. Dans un essai de ce genre, trop prolongé, on a obtenu finalement $58^{cc},5$ d'oxyde de carbone.

Mais cet accident est facile à éviter. L'acide racémique ne se présente d'ailleurs qu'exceptionnellement et en très petite quantité dans les jus végétaux.

En résumé, l'emploi simultané de l'acide acétique, de l'acide borique et du chlorhydrate d'ammoniaque permet d'obtenir l'oxalate de chaux pur, ou sensiblement, dans les jus végétaux. Puis la décomposition de ce sel par l'acide sulfurique convenablement concentré transforme l'acide oxalique en acide carbonique et oxyde de carbone. Le volume réduit de ce dernier, proportionnel aux poids de l'acide oxalique, permet de le doser exactement.

DEUXIÈME PARTIE

Étude de diverses plantes.

Dans la présente partie nous nous proposons de présenter les résultats obtenus par l'étude systématique du développement de quelques espèces choisies, savoir le *Chenopodium quinoa*, l'*Amarantus caudatus*, le *Mesembryanthemum cristallinum* et le *Rumex acetosa*, pendant l'année 1885, ainsi que les analyses faites sur l'*Oxalis stricta*. Nous y avons joint, en 1886, la *Tomate* (*Solanum lycopersicum*) et le *Piment* (*Capsicum annuum*).

Ces plantes présentent des conditions fort diverses et choisies à dessein. En effet, le jus du *Rumex acetosa* est toujours fortement acide; le jus des pieds de Tomate et de Piment a offert aussi un caractère acide; tandis que celui

du *Mesembryanthemum cristallinum*, plante grasse, particulièrement aqueuse, est neutre aux débuts : mais il devient acide pendant le cours de la végétation; les jus du *Chenopodium quinoa* et de l'*Amarantus caudatus* n'ont offert, au contraire, qu'une acidité nulle ou très faible. Ces plantes contrastent d'ailleurs par la répartition des oxalates solubles et insolubles : les derniers sels étant prédominants à toute époque et dans toutes les parties de la plante dans l'*Amarantus caudatus*, la Tomate et le Piment ; tandis que dans le *Mesembryanthemum cristallinum*, à la fin de la végétation presque tout l'acide oxalique est sous forme de sels solubles. Dans la plupart de ces espèces et à toute époque, les oxalates sont surtout abondants dans la feuille, qui paraît être le siège ordinaire de leur formation : formation corrélative de celle des principes albuminoïdes, comme nous le démontrerons.

Voici la marche suivie dans notre étude.

On étudie chaque espèce végétale, depuis la graine jusqu'à la fin de la saison, pendant les phases principales de son développement. Presque toutes, d'ailleurs, sont annuelles, à l'exception du *Rumex acetosa*, qui est vivace. Un petit champ est ensemencé avec cette espèce ; ou bien, au besoin, on sème sur couches et l'on repique sur le terrain. Aux époques choisies, on prélève un certain nombre de pieds que l'on arrache et que l'on met en œuvre sans retard, par une analyse méthodique.

Cette analyse se compose de deux parties : l'une générale, commune à la recherche de tous les principes ; l'autre spéciale à l'acide oxalique.

Analyse générale. — A cet effet, on pèse plusieurs pieds ensemble et l'on en déduit le poids moyen d'un seul pied, à l'état humide. On les partage ensuite en racine, tige, feuilles

(en distinguant au besoin les pétioles et grosses nervures), fleurs ou plutôt inflorescences et plus tard fruits. Chacune de ces parties est pesée exactement, sans aucun retard, à l'état humide, et l'on en dessèche un échantillon à l'étuve à 100° : ce qui fait connaître le poids de chaque partie à l'état sec. En faisant la somme, on obtient le poids total du végétal sec et humide.

Les matières sèches sont ensuite incinérées et l'on détermine :

1° Le poids total des cendres;

2° Le poids des cendres solubles dans l'eau;

3° Le poids des cendres insolubles dans l'eau et solubles dans l'acide chlorhydrique étendu;

4° Le poids des cendres insolubles dans cet acide.

Les cendres solubles sont assimilées au carbonate de potasse, qui en forme d'ailleurs la fraction principale.

La partie insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, est assimilée au carbonate de chaux.

Enfin, la partie insoluble dans cet acide est assimilée à la silice.

Ces désignations sommaires, relatives au partage du végétal en systèmes d'organes distincts et au dosage des cendres, suffisent sinon pour un examen spécial et détaillé, du moins pour l'étude générale et comparative des plantes. Pour plus de renseignements à cet égard, nous renverrons à nos travaux sur la formation des azotates dans les végétaux, où cette méthode est exposée longuement. Elle doit être employée, d'ailleurs, dans toute recherche sur un principe immédiat déterminé, parce qu'elle concourt à en définir la proportion et le mode de formation dans la plante.

Analyse spéciale. — Tandis que la détermination de l'eau, des cendres, etc., se poursuit, et sans en attendre les résul-

tats, on procède à l'extraction et au dosage de l'acide oxalique, dans chacune des portions de la plante, traitée séparément, à l'état frais et au moment le plus rapproché possible de celui où elle a été séparée du sol. Les procédés relatifs à ce nouveau problème ont été exposés dans le chapitre plus haut.

On obtient ainsi tout un ensemble de résultats, qui définissent à la fois la marche générale de la végétation dans chacune des espèces végétales examinées, et la formation de l'acide oxalique en particulier.

Ce sont ces résultats que nous allons exposer et discuter comparativement.

I. — Rumex acetosa (Oseille).

Cette plante a été étudiée, depuis la graine jusqu'à la fin de la saison, en 1885. Elle est remarquable à un double titre, par son acidité propre et par son usage dans l'alimentation.

1. *Graines, ou plutôt fruits secs.*

8 grammes ont fourni 0gr,004 d'acide oxalique, soit 0,05 pour 100.

2. 8 *juin* 1885. — *Débuts de la végétation.*

Un pied sec pèse..... 0gr,0472 Eau pour 100 parties.... 837

	gr.	En centièmes.
Acide oxalique, $C^2H^2O^4$ (sels solubles).....	0,0024	5,1
» » » (sels insolubles)...	0,0041	8,8
	0,0065	13,9

(Acide libre non dosé.)

L'acide oxalique (1) forme, à ce moment, le septième du poids total.

(1) Calculé avec son eau substituable par les bases, c'est-à-dire $C^4H^2O^8 = 90$.

Le précipité obtenu était bien de l'oxalate de chaux. Nous l'avons vérifié sur ce sel régénéré des sels insolubles, et traité par l'acide sulfurique concentré. On a fait le vide dans le ballon et recueilli la totalité des gaz. On a trouvé par expérience que le volume de l'acide carbonique dégagé était précisément égal au volume de l'oxyde de carbone recueilli simultanément : relation caractéristique de l'acide oxalique.

La dose des matières minérales est considérable et répartie comme il suit, après incinération :

	gr.	
Cendre totale	0,0098; soit 20,76	centièmes.
CO^3K^2 et sels solubles dans l'eau (1).	0,0033; soit 7,0	»
CO^3Ca et sels solubles dans HCl....	0,0045; soit 9,5	»
Silice et matières insolubles dans HCl	0,0020; soit 4,2	»

Ces proportions de base sont telles qu'elles ne pourraient saturer la totalité de l'acide oxalique, tant soluble qu'insoluble. Il existait donc dans la plante une partie de l'acide à l'état libre. En effet, les sels solubles, calculés comme carbonate de potasse, neutraliseraient 3,8 d'acide oxalique, au lieu de 5,1; et les sels insolubles, calculés comme carbonate de chaux, neutraliseraient 6,6 du même acide, au lieu de 8,8. Il y a donc un quart environ de l'acide qui doit demeurer libre.

3. 26 *juin*. — *Végétation active.*

	Poids des différentes parties de la plante sèche.		
	Poids absolu.	Poids relatif.	Eau pour 100 parties sèches.
	gr.		
Racines	0,073	16,1	439
Pétioles et grosses nervures.	0,131	29,5	949
Limbes	0,242	54,4	1009
1 pied total	0,446	100,0	898

(1) Ces sels renferment aussi des phosphates et autres corps.

Proportion de l'acide oxalique.

	Acide libre (1) pour 100 parties de chaque portion de la plante sèche.	Acide oxalique absolu		
		soluble.	insoluble.	total.
		gr.	gr.	gr.
[illegible]	0,75	traces	0,0031	0,0031
[illegible] grosses nervures..	5,78	0,0030	0,0106	0,0136
[illegible]	5,41	0,0162	0,0130	0,0292
[illegible] total........	3,68	0,0192	0,0267	0,0459

Proportion de l'acide oxalique.

	Acide oxalique relatif à 100 parties de chaque portion de la plante sèche		
	soluble.	insoluble.	total.
[illegible]	traces	4,25	4,25
[illegible] nervures.	2,30	8,03	10,33
[illegible]	6,70	5,37	12,07
[illegible]	4,31	5,97	10,28

[illegible] est accru d'une façon absolue, dans le [illegible] sa proportion relative, au contraire, a [illegible] la plante, par suite du développement [illegible] des albuminoïdes. Cependant il forme [illegible] poids total.

[illegible] les feuilles et particulièrement dans [illegible] étant plus pauvre. Les oxalates sont à [illegible] insolubles dans cette dernière : ce qui [illegible] voisinage des sels calcaires du sol. La [illegible] l'emporte aussi dans les pétioles ; [illegible] il y a près de moitié d'oxalates sous [illegible]

[illegible] insolubles s'explique dans la [illegible]

[illegible] oxalique, par un essai alcalimétrique des jus

racine et dans la tige, où les sels calcaires venus du sol sont arrêtés par l'acide oxalique et deviennent insolubles.

Cependant l'arrêt n'est pas complet, ni la réaction précédente exclusive ; autrement la racine et les pétioles ne devraient pas contenir d'oxalates solubles, toutes les fois qu'il se forme encore des oxalates insolubles dans les limbes des feuilles. Or il en est autrement, non seulement dans le *Rumex*, mais dans les autres espèces où la racine renferme souvent une dose sensible d'oxalates solubles, et où il en est de même de la tige, plus distincte et mieux définie dans ces espèces que dans le *Rumex*.

Ceci peut s'expliquer d'ailleurs : soit parce que la formation de l'acide oxalique, prépondérante dans les feuilles, a lieu cependant aussi au sein de toutes les parties de la plante, mais dans des vaisseaux et récipients spéciaux ; soit parce qu'il s'y forme des dérivés oxaliques éthérés, graduellement décomposables au contact des sels calcaires, conformément à ce que l'on peut observer lorsqu'on met l'éther oxalique en présence d'une dissolution aqueuse de chlorure de calcium.

L'acidité proprement dite est inférieure à celle de l'acide oxalique soluble, dans les limbes du *Rumex* ; mais elle la surpasse dans les pétioles, ainsi que dans les racines : ce qui y accuse la présence d'acides autres que l'acide oxalique, particulièrement abondants dans les pétioles ; résultat très digne d'intérêt au point de vue de la formation des principes immédiats des végétaux.

Remarquons d'une manière toute spéciale que l'acide libre et soluble des racines est d'ailleurs distinct de l'acide oxalique, ce dernier s'y trouvant entièrement à l'état insoluble.

Ces acides semblent formés pendant la période d'activité spéciale de la végétation, écoulée depuis la première analyse.

[illegible] maintenant l'analyse des cendres et matières [illegible] toujours au 26 juin.

Désignation des parties.	1 pied sec — Poids absolu.	1 pied sec — Poids relatif.	Cendres totales — Poids absolu.	Cendres totales — Poids rapporté à 100 parties de la portion de plante
	gr.		gr.	
[illegible]	0,0726	16,3	[illegible]	[illegible]
[illegible] et grosses nervures	0,1313	29,4	[illegible]	[illegible]
[illegible]	0,2419	52,3	[illegible]	[illegible]
[illegible] pied total	0,4458	100,0	[illegible]	[illegible]

	Cendres solubles CO³K², etc. — Poids absolu.	Cendres solubles — Poids en centièmes.	Carbonates insolubles — Poids absolu.	Carbonates insolubles — Poids en centièmes.	Silice, etc. — Poids absolu.	Silice, etc. — Poids en centièmes.
	gr.		gr.		gr.	
[illegible]	0,0030	4,13	0,0048	6,60	[illegible]	[illegible]
[illegible] etc.	0,0095	7,23	0,0125	9,52	[illegible]	2,74
[illegible]	0,0175	7,23	0,0275	11,36	[illegible]	0,74
[illegible] total.	0,0300	6,73	0,0448	10,05	[illegible]	1,39

[illegible] ces analyses, les matières minérales vont en croissant depuis les racines jusqu'aux feuilles, où elles s'accumulent. La richesse relative des pétioles et des limbes est à [illegible] la même. La répartition des sels solubles dans l'eau [illegible] à peu près la même ; ces sels étant au minimum [illegible] racine. Les sels insolubles vont en croissant de la [illegible] au pétiole : puis aux limbes ; ce qui prouve que la [illegible] traverse les deux premiers organes sous forme soluble [illegible] ou oxalate acide[1].

La silice, au contraire, est arrêtée dans les pétioles, et elle est minima dans les limbes.

Ces diverses relations générales ne manquent pas d'intérêt. Attachons-nous aux relations entre les cendres et les oxalates, telles qu'elles résultent des analyses données plus haut.

Le dosage des cendres montre d'abord que la chaux sur-

passe celle qui répondrait à l'acide oxalique total dans les racines, lesquelles ne contiennent point, en effet, d'oxalates solubles. Au contraire, la chaux fait défaut dans les pétioles et dans les limbes, par rapport à l'acide oxalique total. Dans les pétioles, elle est à peine supérieure à la dose qui répondrait à l'acide oxalique sous forme insoluble.

Dans les limbes, elle est à peu près double.

Les limbes contiennent donc à la fois des oxalates solubles et des sels calcaires, autres que des oxalates, et à dose presque équivalente. Pour que cette coexistence puisse être expliquée, il est nécessaire d'admettre soit que les sels sont renfermés dans des vaisseaux et cellules distincts ; soit qu'ils existent dans les mêmes jus à l'état de sels solubles et de composés éthérés.

4. 27 *septembre* 1885.

Quelques tiges montées à graine. Moyenne de 14 pieds. La mesure exacte du titre acide offre de grandes difficultés, à cause de la coloration des jus.

	Poids des différentes parties de la plante sèche.		
	Poids absolu.	Poids relatif.	Eau pour 100.
	gr.		
Racines	4,145	60,0	196
Tiges et pétioles	1,768	25,5	950
Feuilles (limbes)	1,001	14,5	877
Plante totale	6,914	100,0	488

Proportion de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu		
	soluble.	insoluble.	total.
	gr.	gr.	gr.
Racines	0,0022	0,0683	0,0705
Tiges et pétioles	0,0745	0,0288	0,1033
Feuilles (limbes)	0,0380	0,0067	0,0447
Plante totale	0,1147	0,1038	0,2185

	Acide oxalique relatif à 100 parties de chaque portion de plante sèche		
	soluble.	insoluble.	total.
Racines...	0,05	1,65	1,70
Tiges et pétioles	4,21	1,63	5,84
Feuilles (limbes)	3,79	0,67	4,46
Plante totale	1,65	1,51	3,16

Le poids absolu de l'acide oxalique a continué à croître pendant cette période de la vie, mais dans une proportion moindre que celui de la plante ; de telle sorte que le poids relatif de l'acide, à ce moment de la végétation, n'est plus que le tiers de ce qu'il était en juin, et le quart du début. Cette baisse a eu lieu surtout dans les racines et dans les limbes ; les pétioles n'ayant diminué que de moitié. La racine ne renferme guère que des oxalates insolubles. Mais les oxalates solubles sont devenus prépondérants dans les limbes et les pétioles, par leur richesse en oxalates : ces derniers surpassent même les limbes.

La diminution relative des oxalates, à cette époque de la végétation, répond à celle des cendres ; car celles-ci, aussi bien que les carbonates solubles et insolubles, ont diminué d'environ moitié. Il est clair que ces faits traduisent l'accroissement des tissus ligneux des albuminoïdes et principes immédiats de toute nature de la plante.

Donnons l'analyse des cendres, sous la forme ordinaire.

Parties de la plante.	Plante sèche. Poids absolu.	Plante sèche. Poids relatif.	Cendres totales. Poids absolu.	Cendres totales. Poids relatif.
	gr.		gr.	
Racines	4,1449	59,95	0,2114	5,10
Tiges, pétioles et grosses nervures	1,7679	25,57	0,2508	14,18
Feuilles (limbes)	1,0008	14,48	0,2539	25,36
1 pied total	6,9136	100,00	0,7161	10,35

	Cendres solubles.		Carbonates insolubles, etc.		Silice, etc.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids. absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.		gr.	
Racines.............	0,0449	1,08	0,1371	3,30	0,0294	0,71
Tiges, pétioles, etc..	0,1373	7,76	0,0640	3,62	0,0495	2,80
Limbes......	0,0557	5,56	0,0916	9,15	0,1066	10,65
1 pied total.... ..	0,2379	3,44	0,2927	4,23	0,1855	2,68

D'après ces nombres, l'accumulation des matières minérales dans les pétioles, et surtout dans les limbes, s'est prononcée de plus en plus : elles y arrivent à une dose énorme, soit le quart du poids total de la matière sèche.

Cependant les sels solubles sont plus abondants dans les pétioles et grosses nervures que dans les limbes. Ils sont peu abondants dans la racine, où les carbonates insolubles et analogues prédominent. Les mêmes sels, au contraire, dominent, ainsi que la silice, dans les limbes : silice et sels terreux existent, d'ailleurs, à dose à peu près égale dans les limbes aussi bien que dans les pétioles. Il en résulte encore une fois que tous ces corps traversent la racine à l'état soluble, sans s'y arrêter ; ce qui est surtout digne de remarque pour la silice.

Poursuivons nos comparaisons pour l'acide oxalique.

La chaux est en excès par rapport à l'acide oxalique dans la racine ; cependant il s'y trouve quelque peu d'oxalates solubles. Dans les pétioles et tiges, la chaux ne suffirait pas à tout saturer. Enfin les limbes offrent cette circonstance singulière qu'ils sont à la fois très riches en oxalates solubles et en chaux.

II. — Amarantus caudatus.

Cette plante contient des doses notables d'acide oxalique : la formation de l'acide oxalique dans l'*Am*

caudatus est d'autant plus digne d'intérêt que nous avons étudié sur la même espèce la formation des azotates.

Les jus extraits de la plante sont sensiblement neutres, circonstance qu'il convient de noter ; car l'acidité du jus due à un acide fort semblerait peu compatible avec l'existence d'une dose notable d'azotates. En effet, l'acide azotique serait mis à nu en tout ou en partie par l'acide oxalique, en raison du partage des bases déterminé par la formation des oxalates acides, lesquels répondent au maximum thermique. Or, l'acide azotique libre, même en solution très étendue, est réduit peu à peu par les principes sucrés et analogues ; il en est ainsi *in vitro* (1), et *a fortiori* dans la plante, avec le concours des actions de cellules et autres phénomènes physiologiques. L'existence simultanée et permanente d'une dose notable des acides azotique et oxalique dans les mêmes organes ne peut donc avoir lieu qu'à la condition que ces deux acides soient saturés. C'est en effet ce que nous avons vérifié sur l'*Amarantus caudatus*.

(1) Nous avions pensé d'abord que cette réaction, opérée à froid par l'acide azotique étendu, devait former à la longue de l'acide oxalique. Toutefois cette formation n'a pas lieu, avec le sucre du moins, ainsi qu'il résulte des expériences suivantes.

0gr,5 de sucre de canne dissous dans 50 centimètres cubes d'eau ont été additionnés de 1 centimètre cube d'une liqueur renfermant 0gr,100 d'acide azotique à froid, le 8 juin.

Le même mélange a été préparé le même jour en y ajoutant quelques gouttes de chlorure de calcium dissous.

On fait les deux mêmes essais avec 0gr,5 de sucre, 50 centimètres cubes d'eau, 10 centimètres cubes d'une liqueur contenant 1 gramme d'acide azotique.

Au bout de deux mois, il ne s'était pas formé d'acide oxalique, ou d'oxalate de chaux, dans aucune des quatre liqueurs précédentes.

Il ne s'en est pas manifesté davantage dans une liqueur formée avec 0gr,5 de sucre, 50 centimètres cubes d'eau, 10 centimètres cubes d'acide azotique à 1 gramme de cet acide, et portée à l'ébullition pendant un moment, puis abandonnée à elle-même à froid pendant deux mois, soit seule, soit avec addition de chlorure de calcium.

Ajoutons en outre que les oxalates s'y trouvent surtout à l'état insoluble; c'est-à-dire que la potasse est combinée de préférence avec l'acide azotique, et la chaux avec l'acide oxalique, ainsi qu'on devait s'y attendre.

Voici les analyses faites pendant le cours d'une période annuelle :

1. 18 *juin* 1885. — *Débuts de la floraison.*

	Poids des différentes parties de la plante sèche.		
	Poids absolu.	Poids relatif.	Eau pour 100 parties.
	gr.		
Racine	0,188	10,5	337
Tige	0,599	33,6	717
Feuilles	0,808	45,3	487
Inflorescences	0,188	10,6	448
1 pied total	1,783	100,0	545

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu ($C^4H^2O^8$)		
	soluble.	insoluble.	total.
	gr.	gr.	gr.
Racine	0,0012	0,0059	0,0071
Tige	0,0000	0,0418	0,0418
Feuilles	0,0043	0,0473	0,0516
Inflorescences	0,0008	0.0033	0,0041
1 pied total	0,0063	0,0983	0,1046

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique relatif à 100 parties de chaque portion de plante sèche		
	soluble.	insoluble.	total.
Racine	0,61	3,15	3,76
Tige	0,00	6,97	6,97
Feuilles	0,53	5,86	6,39
Inflorescences	0,42	1,75	2,17
1 pied total	0,35	5,51	5,86

On voit que la dose relative des oxalates dans l'*Am. caudatus*, à cette époque, s'élevait à la moitié de celle du *Rumex acetosa;* celle des oxalates insolubles étant à peu près la même.

La répartition des azotates et des oxalates dans l'*Amarantus* est fort différente. S'ils abondent pareillement dans la tige, par contre les oxalates se trouvent à forte dose dans les feuilles et inflorescences, organes au sein desquels les azotates tendent à disparaître. Ceci accuse un mode de génération distinct, et des fonctions physiologiques toutes différentes.

Examinons maintenant les cendres.

Parties de la plante.	1 pied sec.	1 pied sec pour 100.	Cendres totales. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.	
Racine	0,1877	10,52	0,0302	16,09
Tige	0,5994	33,62	0,1545	25,77
Feuilles	0,8079	45,32	0,1860	23,02
Inflorescences	0,1879	10,54	0,0339	18,04
1 pied total	1,7829	100,00	0,4046	22,69

Les cendres sont très abondantes, surtout dans les tiges et les feuilles.

	Cendres solubles.		Carbonates insolubles.		Silice.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.		gr.	
Racines	0,0110	5,86	0,0164	8,73	0,0028	1,49
Tiges	0,0731	12,19	0,0773	12,89	0,0041	0,68
Feuilles	0,0597	7,39	0,0989	12,24	0,0274	3,39
Inflorescences	0,0125	6,65	0,0123	6,54	0,0091	4,84
1 pied total	0,1563	8,76	0,0434	2,43	0,2049	11,49

Les cendres solubles sont au minimum dans la racine, au maximum dans les tiges; les cendres insolubles sont également maximum dans les tiges et les feuilles. Enfin la si-

lice est au maximum dans les feuilles et les inflorescences.

Si nous rapprochons les dosages des cendres de ceux des oxalates, nous reconnaîtrons que les sels calcaires sont partout plus que suffisants pour saturer l'acide oxalique. La solubilité d'une portion, relativement faible d'ailleurs, de cet acide, ne saurait dès lors résulter que de l'existence de certains sels doubles, ou composés éthérés ; ou bien encore de ce fait que les sels insolubles et les oxalates solubles sont contenus dans des vaisseaux ou cellules distincts.

2. 24 *juillet* 1885.

Les inflorescences se sont accrues ; l'acidité est insensible.

Moyenne de 5 pieds.

	Poids des différentes parties de la plante sèche.			
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids humide.	Eau pour 100 parties.
	gr.		gr.	
Racine..............	4,42	7,6	20,0	352
Tige................	24,93	42,8	214,0	758
Feuilles............	15,16	29,1	95,4	529
Inflorescences......	13,68	23,5	70,0	411
1 pied total........	58,19	100,0	399,5	586

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu		
	soluble.	insoluble.	total.
	gr.	gr.	gr.
Racine....................	0,034	0,198	0,232
Tige......................	0,049	1,384	1,423
Feuilles..................	0,091	1,193	1,224
Inflorescences............	0,017	0,271	0,288
1 pied total..............	0,181	3,046	3,227

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique relatif à 100 parties des différentes parties de la plante sèche		
	soluble.	insoluble.	total.
Racine	0,76	4,50	5,26
Tige	0,15	5,55	5,70
Feuilles	0,60	8,86	8,46
Inflorescences	0,12	1,98	5,10
1 pied total	0,31	5,23	5,54

L'acide a crû à peu près proportionnellement au poids de la plante, et il est devenu trente fois aussi considérable. Mais il existe toujours à l'état insoluble, sauf une petite fraction. Cette petite dose soluble se rencontre d'ailleurs dans toutes les parties du végétal ; mais elle est minimum dans la tige, ce qui montre bien que là n'est pas le siège de la formation des oxalates. Ceux-ci, en effet, doivent se former d'abord dans un milieu liquide, c'est-à-dire à l'état soluble.

Leur proportion relative est maximum dans la tige. Au contraire, c'est la racine qui contient dans cette plante le maximum de carbonates (0,65 CO^2), dont les deux tiers insolubles.

Parties de la plante.	Plante sèche.		Cendres totales.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.	
Racines	4,418	7,59	0,6843	15,48
Tiges et pétioles	24,931	42,85	4,9762	19,96
Feuilles (limbes)	15,159	26,05	3,3652	22,19
Inflorescences	13,678	23,51	1,5004	10,97
1 pied total	58,186	100,00	10,5261	18,09

	Cendres solubles.		Carbonates insolubles.		Silice.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.		gr.	
Racines	0,3013	6,82	0,3327	7,53	0,0503	1,13
Tiges	3,0341	12,17	1,9172	7,69	0,0249	0,09
Limbes	1,4340	9,45	1,8661	12,31	0,0651	0,42
Inflorescences	0,8467	6,19	0,6442	4,70	0,0095	0,07
1 pied total	5,6161	9,65	4,7602	8,18	0,1498	0,25

Les cendres sont toujours fort abondantes, malgré le grand accroissement du poids de la plante. Elles sont maximum dans les limbes, minimum dans les inflorescences.

C'est aussi dans les limbes qu'existe la plus forte dose de sels insolubles. Par contre, le poids relatif de la silice a beaucoup diminué, quoique son poids absolu ait continué de croître. A ce moment, elle paraît s'arrêter dans la racine et ne plus parvenir jusqu'aux inflorescences. Cette circonstance accuse un grand changement dans la constitution chimique des liquides de l'Amarante, et peut-être aussi dans la constitution physique des récipients, cellules et vaisseaux, par lesquels s'opère la circulation des liquides.

En ce qui touche les oxalates, la chaux est partout en excès notable par rapport à la dose capable de saturer l'acide oxalique. Les liqueurs étant neutres, ou sensiblement, la portion soluble de cet acide doit circuler soit à l'état de sels doubles ou de composés éthérés, soit dans des systèmes de vaisseaux distincts.

3. 17 *septembre.*

Inflorescences très développées. Moyenne de 2 pieds.

	Poids des différentes parties de la plante sèche.			
	Poids absolu.	Poids relatif.	Parties humides.	Eau pour 100 parties
	gr.		gr.	
Racines	18,75	4,87	60	220
Tige et pétioles	135,43	35,18	570	320
Feuilles	48,83	12,68	226	362
Inflorescences	181,96	47,27	481	164
1 pied total	384,97	100,00	1337	247

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu		
	soluble.	insoluble.	total.
	gr.	gr.	gr.
Racines	0,140	0,739	0,879
Tige et pétioles	0,484	7,500	7,984
Feuilles	0,096	5,521	5,617
Inflorescences	0,364	3,066	3,430
1 pied total	1,084	16,826	17,910

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique pour 100 parties de chaque portion de la plante sèche			Rapport du poids de l'acide au poids de l'eau	
	soluble.	insoluble.	total.	soluble.	total.
Racines	0,75	3,94	4,69	273	46
Tige et pétioles	0,35	5,54	5,89	914	54
Feuilles	0,19	11,31	11,50	1905	31
Inflorescences	0,19	1,69	1,88	863	87
1 pied total	0,28	4,38	4,66	882	53

Cette dernière période est remarquable. En effet, le poids absolu de la plante a sextuplé, pendant que celui de l'acide oxalique est demeuré stationnaire, s'il n'a même un peu diminué ; il semble donc que sa formation ait eu lieu principalement pendant la période initiale de la vie de l'*Am. caudatus* ; tandis qu'elle aurait cessé pendant le cours de la floraison. L'acide oxalique est toujours en presque totalité à l'état insoluble. Sa prédominance dans les feuilles est très accusée, toujours en opposition avec la formation des azotates.

	1 pied sec.		Cendres totales.	
Parties de la plante.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.	
Racines	18,75	4,87	2,8612	15,26
Tiges et pétioles	135,43	35,18	24,7701	18,29
Feuilles (limbes)	48,83	12,68	12,2026	24,99
Inflorescences	181,96	47,27	18,4871	10,16
1 pied total	384,97	100,00	58,3210	15,15

	Cendres solubles.		Carbonates insolubles.		Silice, etc.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.		gr.	
Racines..........	1,1235	5,88	1,3687	7,29	0,3900	2,08
Tiges et pétioles.	13,0148	9,61	11,4845	8,48	0,2708	0,20
Limbes..........	3,4230	7,01	8,1546	16,69	0,6250	1,28
Inflorescences ...	10,8084	5,94	5,8591	3,22	1,8196	1,00
1 pied total....	28,3487	7,36	26,8669	6,98	3,1054	0,80

Les cendres sont abondantes, maxima dans les limbes, minima dans les inflorescences. Les matières solubles abondent dans les tiges ; les carbonates insolubles surtout dans les limbes. La silice est maximum dans la racine ; mais elle existe aussi à dose sensible dans les autres parties, sauf les tiges.

En ce qui touche l'acide oxalique, les sels calcaires sont toujours en grand excès : ce qui donne lieu aux mêmes observations que précédemment.

III. — Chenopodium quinoa.

Cette plante fournit des sucs sensiblement neutres; mais elle ne contient guère d'azotates. Les oxalates solubles y sont abondants.

1. 18 *mai* 1885.

Acidité insensible.

1 pied sec....................................	0gr,6752
Eau pour 100 parties........................	814

	Poids.	En centièmes.
	gr.	
Acide oxalique ($C^4H^2O^8$) des sels solubles....	0,00576	1,21
» » des sels insolubles..	0,01281	2,69
	0,01857	3,90

On a déterminé les matières minérales par incinération ménagée.

Voici les résultats obtenus, rapportés à 100 parties de plante sèche.

	gr.	
CO^3K^2, etc., et sels solubles dans l'eau..	0,081,	soit 17,0 centièmes.
CO^3Ca, etc., et sels solubles dans H Cl..	0,0402,	soit 8,5 centièmes.
Silice, etc., et matières insolubles dans l'acide chlorhydrique..................	0,0004,	soit 0,1 centième.
Cendre totale	0,122,	soit 25,6 centièmes.

La plante est très riche en cendres, comme il arrive en général aux débuts de la végétation.

On voit que l'acide oxalique ne saturait qu'une faible fraction des bases. La chaux était double de la dose nécessaire pour changer tout l'acide oxalique en sel calcaire : ce qui montre que les oxalates solubles constatés par l'analyse n'ont rencontré sur leur trajet dans la plante, qu'une portion de cette chaux : nous voulons dire dans des conditions où peut s'opérer la double décomposition saline qui forme l'oxalate de chaux.

2. 12 *juin* 1885.

Végétation active. Avant floraison.

	Poids des différentes parties de la plante sèche.		
	Poids absolu.	Poids relatif.	Eau pour 100 parties.
	gr.		
Racine..................	0,501	11,1	208
Tige....................	2,002	44,4	681
Feuilles.................	1,919	42,5	496
Inflorescences...........	0,091	2,0	538
1 pied total...........	4,513	100,0	547

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu		
	soluble.	insoluble.	total.
	gr.	gr.	gr.
Racine	0,00495	0,00899	0,01394
Tige	0,01766	0,05522	0,07288
Feuilles	0,07918	0,01193	0,09111
Inflorescences	»	»	0,00393
1 pied total	0,10179	»	0,18186

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique relatif à 100 parties de chaque portion de la plante sèche		
	soluble.	insoluble.	total.
Racine	0,98	1,80	2,78
Tige	0,88	2,76	3,64
Feuilles	4,12	0,62	4,74
Inflorescences	non dosé.	»	4,29
1 pied total	2,25	»	4,02

D'après ces nombres, l'acide oxalique total a crû, pendant la première période de la végétation, proportionnellement au poids de la plante elle-même. Il y existe pour moitié à l'état de sel soluble. Mais sa répartition est fort inégale dans les diverses parties.

Son poids absolu minimum est dans la feuille ; la tige vient ensuite ; les racines et les inflorescences, en dernier lieu. Cependant les poids relatifs ne diffèrent pas beaucoup dans la tige, les inflorescences et les feuilles, tout en étant maxima dans les feuilles. C'est surtout dans la feuille que se trouvent les oxalates solubles. Ils y renferment les sept huitièmes de l'acide total ; tandis que dans la tige, les oxalates insolubles sont plus abondants et forment les trois quarts du total. La tige contient aussi des carbonates, principalement insolubles.

Ces résultats peuvent se traduire de la manière suivante. L'acide oxalique se forme principalement dans la feuille ;

tandis que les bases, telles que la chaux, susceptibles de former des oxalates insolubles, sont extraites du sol par la racine, sous forme de sels solubles, et pénètrent successivement dans les diverses parties de la plante.

Voici l'analyse des cendres.

	1 pied sec.		Cendres totales.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.	
Racines	0,5011	11,1034	0,0640	12,77
Tiges	2,0019	44,3586	0,4396	21,95
Feuilles	1,9186	42,5127	0,4190	21,83
Inflorescences	0,0914	2,0253	0,0177	19,36
1 pied total	4,5130	100,0000	0,9403	20,83

	Cendres solubles (CO^3K^2, etc.).		Carbonates insolubles, etc.		Silice, etc.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.		gr.	
Racines	0,0356	7,11	0,01630	3,24	0,01210	2,41
Tiges	0,3109	15,53	0,12510	6,25	0,00360	0,17
Feuilles	0,2195	11,44	0,19300	10,06	0,00650	0,33
Inflorescences	0,0139	15,20	0,00341	3,73	0,00039	0,42
1 pied total	0,5799	12,85	0,33781	7,48	0,02259	0,50

Les cendres sont fort abondantes, surtout dans les tiges et les feuilles; elles sont minima dans la racine. La partie minérale soluble est maximum dans la tige, minimum dans la racine. Les carbonates insolubles sont également minima dans la racine, maxima dans les limbes des feuilles.

La silice est maximum dans les racines, et elle arrive à peine dans les autres régions de la plante.

Enfin, d'après l'analyse des cendres de cette plante, les sels calcaires dans la tige (6,2 centièmes) et dans les feuilles (10,1 centièmes) seraient en excès sur la proportion nécessaire pour rendre l'acide oxalique insoluble ; tandis que dans l'inflorescence (3,7 centièmes) ils feraient au contraire défaut.

De là des remarques analogues à celles qui ont été faites plus haut pour les Amarantes.

3. 17 *juillet* 1885.

Floraison (moyenne de 3 pieds).

	Poids des différentes parties de la plante sèche.		
	Poids absolu.	Poids relatif.	Eau pour 100 parties.
	gr.		
Racines	7,217	9,0	246
Tiges	46,818	58,3	476
Feuilles	19,915	21,0	471
Inflorescences	9,350	11,7	488
1 pied total	80,300	100,0	455

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu		
	soluble.	insoluble.	total.
	gr.	gr.	gr.
Racines	0,072	0,033	0,105
Tiges	0,249	1,479	1,728 (1)
Feuilles	0,921	1,247	2,168
Inflorescences	0,451	0,202	0,653
1 pied total	1,693	2,961	4,654

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique relatif à 100 parties de chaque portion de plante sèche		
	soluble.	insoluble.	total.
Racines	1,00	0,45	1,45
Tiges	0,53	3,16	3,69 (1)
Feuilles	5,44	7,37	12,81
Inflorescences	4,56	2,42	6,98
1 pied total	2,10	3,69	5,79

(1) Un second dosage a été fait, en opérant l'extraction des gaz de la décomposition de l'oxalate de chaux au moyen du vide, au lieu de recourir à un courant d'acide carbonique (*voir* p. 224). On a obtenu :

	gr.		gr.
Acide oxalique total	3,53	au lieu de	3,69
Soit en poids	1,65	»	1,73

ce qui concorde suffisamment.

L'acide oxalique s'est accru dans la plante : non seulement par son poids absolu, qui est devenu environ cinquante fois aussi considérable, mais aussi par son poids relatif, lequel a augmenté de près de moitié.

Au point de vue de sa répartition, l'acide oxalique se trouve encore maximum dans les feuilles, comme poids absolu, et plus encore comme poids relatif. Les tiges qui en contiennent un poids absolu voisin de celui des feuilles, sont bien plus faibles au point de vue relatif; ceci contraste avec les carbonates, qui existent surtout dans la tige (0,3 centième). Au point de vue des oxalates, les fleurs surpassent la tige, tandis que les racines sont minima.

Tous ces faits confirment et accentuent la formation de l'acide oxalique dans les feuilles. On remarquera que les oxalates solubles deviennent relativement de plus en plus abondants, lorsque l'on passe de la tige à la feuille, et de celle-ci aux inflorescences.

Cependant les sels calcaires ne font défaut dans aucune de ces parties, d'après nos analyses spéciales des cendres. C'est toujours dans la tige que les oxalates insolubles prédominent; la racine, siège de l'absorption initiale des sels calcaires, ne présente cependant pas une accumulation anormale d'oxalate de chaux.

Voici en effet les analyses de cendres :

Désignation des parties.	1 pied sec.		Cendres totales.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.	
Racines	7,2175	8,98	0,6235	8,63
Tiges et pétioles	46,8180	58,30	6,6949	14,29
Feuilles (limbes)	16,9146	21,06	4,1829	24,73
Inflorescences	9,3500	11,66	1,8597	19,89
1 pied total	80,3001	100,00	13,3610	16,63

	Cendres solubles (CO^3K, etc.).		Carbonates insolubles, etc.		Silice.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.		gr.	
Racines..........	0,4142	5,74	0,1220	1,69	0,0873	1,20
Tiges............	4,4102	9,42	2,2379	4,77	0,0468	0,09
Limbes..........	2,2107	13,07	1,9198	11,35	0,0524	0,30
Inflorescences ...	1,4100	15,08	0,4077	4,36	0,0420	0,44
1 pied total....	8,4451	10,51	4,6874	5,83	0,2285	0,28

Les remarques auxquelles donnent lieu ces analyses sont les mêmes que pour celle du 12 juin, sauf un certain appauvrissement relatif des tiges en sels solubles.

Observons enfin que la dose des oxalates insolubles dans la feuille est beaucoup plus forte que lors de la période précédente; comme si les oxalates solubles, produits moins rapidement dans les différentes parties de la plante qu'aux débuts, avaient eu plus de temps pour réagir sur les sels calcaires contenus dans les mêmes parties de la plante, où ils les rencontrent par diffusion et endosmose.

Arrivons maintenant au terme de la végétation.

4. 14 *septembre* 1885.

Feuilles jaunies; tiges desséchées, fructification avancée. Moyenne de 4 pieds. Réaction acide insensible dans les différentes parties.

	Poids des différentes parties de la plante sèche.		1 pied humide.	Eau pour 100.
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids relatif.	
	gr.			
Racines......................	7,98	15,3	11,25	41
Tiges et pétioles............	26,55	51,0	73,75	177
Feuilles (limbes et nervures)..	2,43	4,7	11,375	368
Inflorescences...............	15,08	29,0	42,50	181
1 pied total.....	52,04	100,0	138,87	166

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu		
	soluble.	insoluble.	total.
	gr.	gr.	gr.
Racines	0,0274	0,0318	0,0592
Tiges et pétioles	0,0608	0,6786	0,7394
Feuilles (limbes et nervures)	0,0941	0,2383	0,3324
Inflorescences	0,2588	0,5306	0,7894
1 pied total	0,4411	1,4793	1,9204

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique relatif à 100 parties de chaque portion de plante sèche			Rapport du poids de l'acide pris comme unité, au poids de l'eau.	
	soluble.	insoluble.	total.	Acide soluble.	Acide total.
Racines	0,34	0,40	0,74	120	55
Tiges et pétioles	0,22	2,56	2,78	804	63
Feuilles (limbes et nervures)	3,87	9,80	13,67	95	27
Inflorescences	1,71	3,52	5,23	105	34
1 pied total	0,84	2,84	3,68	197	45

Pendant cette dernière période, le poids absolu de l'acide oxalique a diminué, aussi bien que son poids relatif ; ce dernier tombant même un peu au-dessous du point de départ.

Quant à la répartition, le maximum absolu est dans les inflorescences, puis viennent les tiges. Mais, au point de vue de la richesse relative, les feuilles l'emportent toujours ; les inflorescences venant ensuite, la tige après, la racine en dernier lieu et pour un chiffre relativement faible.

Les oxalates insolubles ont beaucoup augmenté, comme proportion relative. Dans la feuille, ils comprennent près des trois quarts de l'acide oxalique, et même, dans les inflorescences, ils s'élèvent aux deux tiers. Mais, circonstance étrange, c'est dans la racine que les oxalates solubles forment la dose relative la plus forte du total des oxalates. Ceci concourt à montrer que, vers la fin de la végétation, la

racine ne prend presque plus rien au sol, qui est, en définitive, la source des sels calcaires.

Voici l'analyse des cendres :

Désignation des parties.	1 pied sec.		Cendres totales.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.	
Racines	7,98	15,33	0,2394	3,00
Tiges et pétioles	26,55	51,02	3,3745	12,71
Feuilles (limbes)	2,43	4,67	0,6345	26,10
Inflorescences	15,08	28,98	2.0207	13,39
1 pied total	52,04	100,00	6,2690	12,04

	Cendres solubles (CO^3K, etc.).		Carbonates insolubles, etc.		Silice, etc.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.		gr.	
Racines	0,0791	0,99	0,1021	1,28	0,0582	0,73
Tiges, etc	1,9435	7,32	1,4151	5,33	0,0159	0,06
Limbes	0,2600	10,69	0,3727	15,33	0,0017	0,07
Inflorescences	1,4085	9,33	0,5881	3,89	0,0241	0,16
1 pied total	3,6911	7,09	2,4780	4,76	0,0999	0,19

Le poids absolu des matières minérales est moindre pour cet échantillon que dans l'analyse précédente ; de même que celui de la plante, d'ailleurs. Mais ce poids a varié en des proportions très différentes, suivant les régions du végétal. Les feuilles surtout renferment bien moins de matière minérale ; mais cela résulte de ce que leur poids absolu est bien plus faible : car la dose relative des cendres y a peu varié. Les inflorescences sont plus pauvres en sels solubles, tandis que les poids relatifs des carbonates insolubles ont peu changé. La silice demeure toujours confinée dans la racine.

En ce qui touche l'acide oxalique, les sels calcaires sont, comme toujours, en excès théorique, par rapport à la dose équivalente à cet acide.

IV. — Oxalis stricta.

Une seule expérience a été faite sur cette espèce, au début de la végétation.

Oxalis stricta. — 26 mai.

		Eau pour 100 parties de matière sèche.
1 pied sec................	0gr,0826	466

Acide oxalique		
soluble.	insoluble.	total.
0gr,00225	0gr,00102	0gr,00317
ou	ou	ou
2,72 centièmes	1,11 centième	3,83 centièmes

On a trouvé :

Cendre totale........................	0,0147, ou	17,8 centièmes
Carbonate de potasse et sels solubles.	0,0037, ou	4,5 centièmes
Carbonate de chaux, etc..............	0,0048, ou	5,8 centièmes
Silice, etc..........................	0,0062, ou	7,5 centièmes

La dose de la silice est considérable ; la dose des sels calcaires, plus que suffisante pour amener tout l'acide oxalique à l'état insoluble.

Les expériences n'ont pas été poursuivies sur cette espèce.

V. — Avena sativa (Avoine).

21 *juillet.*

178 pieds ont fourni :

Racine.........	65	grammes.	Trace d'acide oxalique.
Tige...........	1170	—	Trace très appréciable.
Feuilles.......	370	—	Trace.
Épi............	305	—	Nul.
Total.........	1910	grammes.	

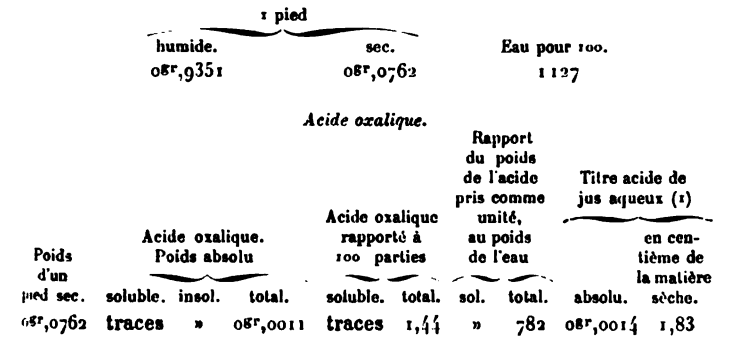
Nous avons fait encore des essais du même genre sur

beaucoup d'autres plantes; mais, d'après nos analyses, la diffusion de l'acide oxalique dans le règne végétal n'a pas été trouvée à peu près universelle, contrairement à ce que nous avons reconnu pour l'acide azotique.

VI. — Solanum lycopersicum (Tomate).

1. La plante a été semée sous châssis le 21 avril. Le 15 mai elle n'était pas encore repiquée.

Moyenne de 11 pieds, analysés le 15 *mai*.



1 pied humide.	1 pied sec.	Eau pour 100.
0gr,9351	0gr,0762	1127

Acide oxalique.

Poids d'un pied sec.	Acide oxalique. Poids absolu: soluble.	insol.	total.	Acide oxalique rapporté à 100 parties: soluble.	total.	Rapport du poids de l'acide pris comme unité, au poids de l'eau: sol.	total.	Titre acide de jus aqueux (1): absolu.	en centième de la matière sèche.
0gr,0762	traces	»	0gr,0011	traces	1,44	»	782	0gr,0014	1,83

L'acide oxalique existe toujours à l'état insoluble dans cette plante. Quant à l'acide soluble qui donne sa réaction à la sève, il est distinct de l'acide oxalique.

Les cendres n'ont pas été dosées dans cette espèce.

2. 15 *juin* 1886 (Moyenne de 47 pieds).

Proportion relative des différentes parties de la plante.

	1 pied. Poids absolu humide.	1 pied. Poids relatif sec.	1 pied sec. pour 100.	Eau pour 100 parties de chaque portion.
	gr.	gr.		
Racine............	0,4404	0,1009	8,52	336
Tiges et pétioles...	6,7872	0,5178	43,71	1210
Feuilles (limbe)....	4,2234	0,5659	47,77	646
	11,4510	1,1846	100,00	866

(1) Évalué comme acide oxalique.

Détermination de l'acide oxalique.

	1 pied sec.	Acide oxalique. Poids absolu soluble.	insoluble.	total.
	gr.	gr.	gr.	gr.
Racine	0,1009	0	0,0012	0,0012
Tige	0,5178	0,0007	0,0078	0,0085
Feuilles	0,5659	0,0002	0,0071	0,0073
	1,1846	0,0009	0,0161	0,0170

	Acide oxalique relatif à 100 p. de chaque portion de la plante sèche. soluble.	insoluble.	total.
Racine	0	1,19	1,19
Tige	0,13	1,51	1,64
Feuilles	0,03	1,26	1,29
1 pied total	0,07	1,36	1,43

	Rapport du poids de l'acide pris comme unité, au poids de l'eau soluble.	total.	Titre acide du jus aqueux absolu.	rapporté à 100 p. de matière sèche.
			gr.	
Racine	0	282	0,0007	0,69
Tiges	9307	737	0,0118	2,27
Feuilles	21533	500	0,0133	2,35 (1)
1 pied total	12371	605		

L'acide se trouve dans toutes les parties de la plante; mais il y est partout presque entièrement insoluble.

La tige et les feuilles en contiennent la plus forte dose; elle est à peu près la même, au point devue relatif et absolu, dans ces deux régions. Au point de vue relatif, elle est d'ailleurs demeurée la même qu'au début de la végétation, l'acide ayant crû proptionnellement au poids du végétal. Enfin l'acidité du jus est notable : elle est la même aussi dans ces deux parties; mais elle ne représente pas de l'acide

(1) Virage incertain.

oxalique libre. Elle diffère peu d'ailleurs, comme valeur absolue, de ce qu'elle était au début.

3. 13 *septembre* 1886.

Fruits encore verts. Plusieurs feuilles déjà desséchées. Moyenne de 4 pieds.

Proportions relatives des différentes parties de la plante.

Détermination de l'acide oxalique.

	1 pied.			
	Poids absolu humide.	Poids absolu sec.	Poids sec pour 100.	Eau pour 100 parties.
	gr.	gr.		
Racines	12,8750	2,3922	3,06	438
Tiges et pétioles	142,5000	16,0880	20,59	785
Feuilles (limbes)	50,5000	11,1958	14,34	351
Fruits	811,2500	48,4316	62,01	1575
	1017,1250	78,1076	100,00	1202

Détermination de l'acide oxalique.

		Acide oxalique. Poids absolu.		
	1 pied sec.	soluble.	insoluble.	total.
	gr.	gr.	gr.	gr.
Racines	2,3922	0	0,1286	0,1286
Tiges	16,0880	traces.	0,7836	0,7836
Feuilles	11,1958	0,0013	0,4131	0,4144
Fruits	48,4316	0	0	0
1 pied total	78,1077	0,0013	1,3253	1,3266

	Acide relatif à 100 parties de chaque portion de plante sèche.			Rapport du poids de l'acide pris comme unité, au poids de l'eau		Titre acide (1) du jus aqueux.	
	soluble.	insoluble.	total.	soluble.	total.	Poids absolu.	Rapporté à 100 p. de chaque portion sèche.
						gr.	
Racines	0	5,37	5,37	0	81	0,0113	0,47
Tiges	»	4,88	4,88	»	160	0,4964	3,08
Feuilles	0,01	3,69	3,70	35100	948	0,2513	2,24
Fruits	0	0	0	0	0	2,3454	4,84
1 pied total	0,002	1,67	1,69	»	711	3,1044	

(1) Évalué comme acide oxalique.

L'acide oxalique demeure jusqu'à la fin sous la forme de sels insolubles; la dose de cet acide, relativement au poids total du végétal, a peu changé. Mais ceci tient au poids considérable des fruits de la plante, lesquels ne contiennent pas d'acide oxalique. En effet, le poids, relatif aussi bien qu'absolu, des oxalates s'est accru, dans la plante proprement dite.

Par suite d'un phénomène exceptionnel dans les plantes, la richesse va en décroissant lentement de la racine à la tige et de la tige aux feuilles.

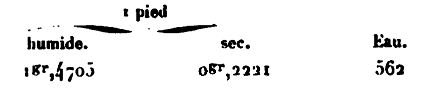
Enfin l'acide libre du jus existe à dose considérable; comme la couleur et la saveur l'indiquent d'ailleurs, principalement dans le fruit. Mais cet acide n'est pas, circonstance remarquable, de l'acide oxalique.

VII. — Capsicum annuum (Piment).

1. Semé sous châssis le 22 avril et non encore repiqué.
5 juin 1886.

Moyenne de 34 pieds.

Poids de la plante.



1 pied humide.	1 pied sec.	Eau.
1gr,4705	0gr,2221	562

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique. Poids absolu			Acide oxalique rapporté à 100 parties sèches			Rapport du poids de l'acide pris comme unité, au poids de l'eau	
1 p. sec.	soluble.	insoluble.	total.	soluble.	insol.	total.	soluble.	total.
0gr,2221	0gr,0019	0gr,056	0gr,0075	0,85	2,53	3,386	61	166

La dose des oxalates insolubles l'emporte sur celle des oxalates solubles; quoique ceux-ci existent en proportion notable.

Les cendres n'ont pas été dosées dans cette espèce.

2. 9 *septembre* 1886.

Fruits nombreux, encore verts. On a enlevé seulement les gros fruits, en laissant les fleurs et les très petits fruits adhérents aux tiges. — Moyenne de 6 pieds.

Poids relatifs des différentes portions de la plante.

	1 pied			Eau pour 100 parties de chaque portion de plante.
	Poids absolu. humide.	Poids absolu. sec.	Poids relatif. sec.	
	gr.	gr.		
Racines	14,5000	3,7192	5,23	289
Tiges et pétioles	80,0000	13,6640	19,32	485
Feuilles (limbes)	65,3333	6,0956	8,62	971
Fruits	154,9996	47,2521	66,81	228
	314,8329	70,7309	100,00	345

Détermination de l'acide oxalique.

		Acide oxalique absolu		
	1 pied sec.	soluble.	insoluble.	total.
	gr.	gr.	gr.	gr.
Racines	3,7192	0,0027	0,0259	0,0286
Tiges et pétioles	13,6640	0,0907	0,3185	0,4092
Feuilles (limbes)	6,0956	0,3342	0,2226	1,1116
Fruits	47,2521	0,0175	0,0075	0,0250
Pied total	70,7309	0,4451	1,1293	1,5744

	Acide oxalique rapporté à 100 parties de chaque portion sèche			Rapport du poids de l'acide pris comme unité, au poids de l'eau	
	soluble.	insoluble.	total.	soluble.	total.
Racines	0,07	0,89	0,76	4128	380
Tiges et pétioles	0,66	2,33	2,99	734	162
Feuilles (limbe)	5,48	12,75	18,23	177	53
Fruits	0,03	0,02	0,05	7600	4560
	0,62	1,65	2,22	556	155

	Titre acide du jus aqueux (1)	
	absolu.	pour 100 parties de chaque portion sèche.
	gr.	
Racines	0,0092	0,24
Tiges et pétioles	0,0995	0,72
Feuilles (limbes)	0,1626	2,66
Fruits	0,2546	0 53

(1) Estimé comme acide oxalique.

Dans cette plante l'acide oxalique existe surtout sous forme insoluble; mais il est, comme dans les autres espèces examinées, principalement abondant dans les feuilles, près d'un tiers s'y trouvant sous forme soluble : nous rentrons ainsi dans la loi générale.

Les fruits n'en contiennent qu'une dose extrêmement faible, comme dans la Tomate.

Le jus est partout acide; surtout dans la feuille, où l'acidité répond à la moitié de l'acide oxalique trouvé. Dans les fruits, le titre acide est décuple de l'acide oxalique libre; ce qui montre bien qu'il s'agit d'autres acides végétaux.

VIII. — Mesembryanthemum cristallinum.

Plante grasse. Elle se distingue par ce fait que ses sucs, d'abord neutres, deviennent plus tard acides; elle est remarquable par la dose d'eau énorme contenue dans ses tissus. Enfin elle contient les oxalates sous les deux formes soluble et insoluble, à dose comparable.

1. La graine, très petite, n'a pas fourni d'oxalates (sur 1gr,427).

2. 18 *mai*. — *Acidité nulle.*

1 pied sec........ 0gr,0189 Eau pour 100... 2,385

Acide oxalique : soluble, 5,6; insoluble, 4,45. Total, 10,05 centièmes de la plante sèche.

Cendres : CO^3K^2, 0gr,0053 ou 28,2 centièmes; CO^3Ca, 0gr,0009 ou 4,6 centièmes; SiO^2, 0gr,0001 ou 0,5. Total 0gr,0063 ou 33,3 centièmes de la plante sèche.

3. 9 *juin*. — *Acidité insensible.*

Proportion relative des différentes parties de la plante.

	Plante sèche. Poids absolu.	Plante sèche. Poids relatif.	Eau pour 100 parties de chaque portion sèche.
	gr.		
Racines	0,044	32	294
Tige et feuilles	0,607	68	2524
1 pied total......	0,651	100	2373

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu		
	soluble.	insoluble.	total.
Racines...........	non dosé.	trace.	»
Tige et feuilles.....	0gr,048	0gr,010	0gr,058
1 pied total....	0gr,048	0gr,010	0gr,058

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique relatif à 100 parties de chaque portion de la plante sèche		
	soluble.	insoluble.	total.
Racines..................	non dosé.	»	trace.
Tiges et feuilles..........	7,9	1,6	9,5
1 pied total......	7,9	1,6	9,5

La dose des oxalates solubles est ici prépondérante. Il y en a partout; mais la plus forte dose est dans les feuilles.

Voici l'analyse des cendres :

Désignation des parties.	1 pied sec.	1 pied sec pour 100.	Cendres totales. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.	
Racines.........	0,0443	6,7966	0,0066	14,89
Tiges et feuilles..	0,6075	93,2034	0,2400	39,50
1 pied total....	0,6518	100,0000	0,2466	37,83

	Cendres solubles (CO^3K).		Carbonates insolubles, etc.		Silice.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.		gr.	gr.
Racines.........	0,0026	5,86	0,0027	7,09	0,0013	2,93
Tiges et feuilles.	0,2062	33,94	0,0299	4,92	0,0039	0,64
1 pied total...	0,2088	32,03	0,0326	5,00	0,0005	0,79

Dans cette plante, qui est extrêmement aqueuse, la proportion des cendres est énorme par rapport à la matière organique. Elles sont formées surtout de sels solubles. La silice n'est notable que dans la racine.

L'abondance des sels alcalins répond à celle des oxalates

solubles; quoique la plante renferme une dose de chaux triple à peu près de celle qui peut être contenue dans les oxalates insolubles. Ceci accuse bien la diversité dans la répartition de cet alcali au sein de la plante. La richesse en potasse de celle-ci est d'ailleurs remarquable.

4. 8 *juillet.*

Le suc est devenu acide, mais avec une répartition très inégale. En effet, cette acidité est nulle dans les racines; manifeste dans les tiges, soit

0gr,015 ou 0,37 centième,

et surtout marquée dans la feuille, soit

0gr,176 ou 2,03 centièmes (1).

Ces résultats traduisent bien le travail de formation de l'acide oxalique, sous l'influence de la fonction chlorophyllienne.

Proportion relative des différentes parties de la plante.

	Plante sèche.		
	Poids absolu.	Poids relatif.	Eau.
	gr.		
Racines.........	0,446	3,39	208
Tiges...........	4,053	30,85	1834
Feuilles.........	8,637	65,76	2685
1 pied total....	13,136	100,00	2338

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu		
	soluble.	insoluble.	total.
	gr.	gr.	gr.
Racines...............	0,0064	0,0072	0,0136
Tiges...	0,0575	0,0672	0,1247
Feuilles...............	0,5111	0,2871	0,7982
1 pied total.......	0,5750	0,2915	0,8365

(1) Virage final incertain.

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique relatif à 100 parties de chaque portion de la plante sèche		
	soluble.	insoluble.	total.
Racines	1,44	1,60	3,04
Tiges	1,41	1,66	3,07
Feuilles	5,91	3,33	9,24
1 pied total	4,37	1,98	6,35

On voit par là qu'il existe à la fois des oxalates solubles et des oxalates insolubles : la feuille est le siège principal des uns et des autres. En outre, les oxalates solubles y prédominent, aussi bien que l'acide libre.

Voici l'analyse des cendres :

Désignation des parties.	1 pied sec. Poids absolu.	1 pied sec. En centièmes.	Cendres. Poids absolu.	Cendres. Poids rapporté à 100 parties de chaque portion.
	gr.		gr.	
Racines	0,4457	3,39	0,0546	12,25
Tiges	4,0532	30,85	1,4996	36,99
Feuilles	8,6375	65,76	3,3479	38,76
1 pied total	13,1364	100,00	4,9021	37,31

	Cendres solubles CO^3K, etc. Poids absolu.	Cendres solubles Poids relatif.	Carbonates insolubles. Poids absolu.	Carbonates insolubles. Poids relatif.	Silice, etc. Poids absolu.	Silice, etc. Poids relatif.
	gr.		gr.		gr.	
Racines	0,0225	5,04	0,0204	4,58	0,01178	2,62
Tiges	1,3189	32,54	0,1674	4,13	0,0133	0,32
Feuilles	2,9135	33,73	0,3584	4,14	0,0760	0,88
1 pied total	4,2549	32,39	0,5462	4,15	0,1010	0,76

La dose des matières salines est toujours énorme, car elle s'élève à plus de moitié du poids des éléments organiques proprement dits. Cet excès est propre d'ailleurs à la tige et aux feuilles, la racine étant trois fois moins riche.

En outre, la majeure partie, soit les neuf dixièmes de la matière minérale, existe sous forme de sels solubles dans cette

plante ; à l'exception de la racine où les sels solubles ne forment qu'un peu moins de moitié de la matière minérale. La silice d'ailleurs n'existe guère que dans la racine à dose un peu notable, quoiqu'elle ne fasse pas absolument défaut dans les autres organes.

Ces diverses circonstances sont caractéristiques ; d'autant plus qu'elles coïncident avec la grande abondance de l'eau dans les tissus du ***Mesembryanthemum cristallinum***.

D'après l'analyse des cendres, la chaux surpasse la dose nécessaire pour rendre tous les oxalates insolubles dans les racines et la tige. Même dans la feuille, elle est supérieure à celle des oxalates réellement insolubles. Ceci, on le répète, accuse nettement des actions spécifiques déjà signalées et qui tiennent, soit à la séparation anatomique des organes qui contiennent les oxalates et les sels calcaires ; soit à la dissimulation chimique de l'acide oxalique, sous la forme d'acides conjugués et autres composés éthérés.

5. 23 *septembre* 1885.

Quelques fleurs, moyenne de 3 pieds élevés sous châssis.

	Proportion des différentes portions de la plante sèche.			
	Poids absolu.	Poids relatif.	1 pied humide.	Eau.
	gr.		gr.	
Racines	0,798	3,22	1,67	109
Tiges	15,984	64,19	241,0	1410
Feuilles	8,102	32,59	211,0	2504
1 pied total	24,854	100,00	453,7	1725

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu		
	soluble.	insoluble.	total.
	gr.	gr.	gr.
Racines	0,006	0,004	0,010
Tiges	0,470	0,000	0,470
Feuilles	0,653	0,000	0,653
1 pied total	1,129	0,004	1,133

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique relatif à 100 parties de chaque portion de la plante sèche		
	soluble.	insoluble.	total.
Racines	0,77	0,48	1,25
Tiges	2,95	0,0	2,95
Feuilles	8,05	0,0	8,05
1 pied total	4,53	0,02	4,55

Le titre acide est nul dans la racine.

Il équivaut à 0gr,145 d'acide oxalique, soit 0,9 centième de la matière sèche dans la tige.

Il équivaut à 0gr,302; soit 3,7 centièmes dans la feuille (1).

C'est la même relation que précédemment : c'est-à-dire que la formation de l'acide oxalique libre dans la feuille se confirme. En même temps la présence presque exclusive des oxalates solubles, à ce moment de la végétation, contraste avec les observations inverses faites sur les Amarantes.

Donnons l'analyse des cendres :

Désignation des parties.	1 pied sec.		Cendres totales.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.	
Racines	0,798	3,22	0,0521	6,53
Tiges	15,954	64,19	6,0290	37,79
Feuilles	8,102	32,59	3,6013	44,44
1 pied total	24,854	100,00	9,6824	38,95

	Cendres solubles, CO^3K^2, etc.		Carbonates insolubles, etc.		Silice.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.		gr.	
Racines	0,0229	2,87	0,0223	2,79	0,0069	0,86
Tiges	5,6142	35,19	0,2824	1,77	0,1324	0,83
Feuilles	3,1954	39,43	0,2488	3,07	0,1571	1,93
1 pied total	3,8325	35,53	0,5535	2,22	0,2964	1,19

(1) Le virage final est rendu très incertain par la coloration du jus au contact de l'air.

Le poids des matières minérales approche cette fois d'être égal au poids des éléments organiques dans les feuilles. Elles forment un poids voisin des deux tiers dans la plante entière. Au contraire, ces proportions énormes n'existent pas dans la racine, où la dose relative de l'eau est 18 fois moindre que dans le reste. La corrélation entre l'eau et la matière minérale est rendue évidente par ces chiffres.

De même que tout à l'heure, les sels calcaires ne constituent qu'une très faible dose de la matière minérale dans les tiges et les feuilles, tandis qu'ils en forment à peu près la moitié dans la racine.

La silice, par contre, se trouve, à ce moment de la végétation, répartie d'une façon plus uniforme qu'auparavant; il y en a relativement moins dans la racine et beaucoup plus dans la feuille.

Au point de vue de l'acide oxalique, les relations avec les matières minérales sont également bien différentes de celles des autres espèces; car il n'y a pas sensiblement d'oxalates insolubles dans la tige ou les feuilles, malgré l'existence d'une dose notable de sels calcaires. Ceci est très digne d'intérêt : en effet toutes ces circonstances traduisent les conditions physiologiques de vie et d'organisation profondément différentes dans une plante grasse, très aqueuse, à respiration et échanges gazeux lents.

TROISIÈME PARTIE

Sur une relation entre la formation de l'acide oxalique et celle des principes albuminoïdes dans certains végétaux.

Nous avons étudié dans la partie précédente la formation de l'acide oxalique au sein d'un certain nombre de plantes, et

nous avons établi que cette formation s'effectue principalement dans la feuille.

Nous allons chercher maintenant quelle relation existe entre cette formation et celle des divers principes de la feuille, spécialement celle des principes azotés.

Pour l'examiner, nous avons pris un certain nombre de feuilles de *Rumex*, le 20 octobre 1885. Elles contenaient 11,68 centièmes de matière sèche. L'azote a été dosé, dans cette matière, sous deux conditions :

1° Azote total : 4,67 centièmes : ce qui répond à 28 de principes albuminoïdes ;

2° Azote dans la matière épuisée par l'eau alcoolisée (à 60 pour 100 d'alcool).

Voici la proportion de cette matière :

Matière primitive sèche...............	100,0
Résidu insoluble.....................	61,3

L'azote, dans 100 parties de ce résidu insoluble, s'élevait à 4,34 centièmes; soit 26 de principes albuminoïdes coagulés. Ce qui fait, en définitive, pour 61,3 centièmes, de matière, 16 centièmes de principes albuminoïdes.

D'autre part, les principes azotés dissous (peptones et analogues) s'élevaient à la différence entre 28 et le chiffre ci-dessus, c'est-à-dire à 12 centièmes.

On voit par ces nombres que les feuilles d'oseille sont extrêmement riches en matières azotées; ce qui rend compte de leur emploi dans l'alimentation. Les jeunes pousses qui constituent ces feuilles ne sont d'ailleurs pas comparables à une plante embryonnaire; elles s'en distinguent par divers caractères chimiques et anatomiques.

La formation prépondérante des principes azotés offre avec celle de l'acide oxalique une corrélation remarquable. En

effet, nous avons établi que la formation de l'acide oxalique a lieu dans les feuilles, de préférence à la tige et aux racines. Il paraît en résulter que cette formation n'est pas attribuable à un phénomène d'oxydation, tel que celui qui préside à la fabrication des azotates dans la tige. Les feuilles, en effet, sont par excellence des organes de réduction.

En ce qui touche les azotates en particulier, les feuilles du *Rumex acetosa*, analysées le 23 octobre, n'en contenaient pas. Au mois de mai, aux débuts de la végétation, elles n'en renfermaient que des traces, résultat conforme à nos anciennes analyses. C'est d'ailleurs un fait général, que les azotates se détruisent dans les feuilles des végétaux (voir ce volume).

L'acide oxalique paraît donc devoir être attribué à une réduction incomplète de l'acide carbonique par le végétal. Mais, s'il en est ainsi, il doit exister un produit complémentaire plus riche en hydrogène; car le rapport de volume entre l'oxygène exhalé et l'acide carbonique absorbé par les plantes ne s'écarte guère de l'unité, d'après toutes les analyses des auteurs. Résultat conforme d'ailleurs à l'équation connue, d'après laquelle l'oxygène provient pour moitié de l'acide carbonique et pour moitié de l'eau,

$$CO^2 + H^2O = CH^2O + O^2.$$

L'existence de ce groupement fondamental (CH^2O), point de départ commun de la synthèse artificielle et de la synthèse naturelle des composés organiques, a été mise en évidence par l'un de nous, il y a bien longtemps (1), et traduite depuis sous la formule équivalente de l'aldéhyde méthylique. Quoi qu'il en soit, étant admise la conservation du rapport entre les volumes de l'acide carbonique absorbé et de l'oxygène

(1) *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*, p. 181; 1864. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 13; 1860.

exhalé, la formation de l'acide oxalique $C^2 H^2 O^4$ aux dépens du groupement $(CH^2O)^n$ exige celle d'un principe complémentaire, plus hydrogéné que les hydrates de carbone. C'est ce que montre l'équation suivante :

$$\underbrace{2(CH^2O)}_{\text{Hydrate de carbone.}} + 2H^2O = \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide oxalique.}} + H^6.$$

Or les principes albuminoïdes trouvés dans le *Rumex acetosa* satisfont à cette condition.

Précisons davantage. Les feuilles analysées renfermaient 4,5 centièmes d'acide oxalique $(C^2H^2O^4)$ et 28 centièmes de principes albuminoïdes. D'une part, aux 4,5 centièmes d'acide oxalique répond un excès d'oxygène de 2,2 sur les proportions de l'eau : excès complémentaire d'un déficit de 0,28 d'hydrogène. Mais, d'autre part, les 28 centièmes d'albuminoïdes contiennent 1 centième environ d'hydrogène, excédent sur ces mêmes proportions de l'eau. Cette dose d'albuminoïde satisfait donc bien aux conditions du problème de la formation de l'acide oxalique. Elle suffit en outre, par surcroît, aux petites doses de carbonates que nous avons trouvées dans les feuilles de *Rumex acetosa* (ce volume, plus loin), et elle laisse subsister, en outre, l'excès d'hydrogène signalé par les analyses dans la décomposition élémentaire des végétaux.

On voit par là comment on peut concevoir les actions réductrices et les actions complémentaires qui donnent lieu, dans les feuilles, à la formation des acides végétaux, tels que l'acide oxalique, et à celle des albuminoïdes, en même temps qu'à la formation des hydrates de carbone solubles et insolubles. La statique chimique des végétaux se trouve enrichie ainsi de notions importantes et nouvelles.

CHAPITRE II

LES CARBONATES DANS LES PLANTES VIVANTES (1)

Les recherchés d'ensemble que nous avons entreprises sur la formation des principes immédiats des plantes nous ont conduits à examiner celle des carbonates, les plus simples des sels organiques, signalés dès le commencement de ce siècle. Elles tendent à en établir la diffusion considérable, sinon même universelle, dans le règne végétal, et elles jettent un jour nouveau sur les phénomènes de respiration et d'oxydation accomplis dans les tissus végétaux : en effet, ceux-ci ne renferment pas seulement de l'acide carbonique libre, éliminable par l'action de la diffusion ou du vide, mais aussi de l'acide carbonique combiné, susceptible d'intervenir dans les échanges qui ont lieu entre les plantes et l'atmosphère ambiante.

Nous allons parler d'abord des méthodes d'analyse que nous avons employées; puis nous examinerons la proportion des carbonates dans diverses espèces de plantes et à diverses périodes de leur végétation.

L'influence des fermentations et surtout celle des dédoublements de certains principes, analogues aux éthylcarbonates, sur la formation des carbonates, sera ensuite mise en évidence; elle jette un grand jour sur l'origine des carbonates et même sur celle de l'acide carbonique formé dans les végétaux.

(1) En collaboration avec M. André.

Nous montrerons enfin les conséquences de la présence des carbonates dans les végétaux : tant au point de vue de l'activité donnée aux phénomènes d'oxydation, que des rapports de volume entre l'oxygène exhalé et l'acide carbonique absorbé, et nous expliquerons l'origine de l'excès d'hydrogène contenu dans les tissus des plantes.

1. Méthodes d'analyse.

On prend une plante, on la divise en ses parties essentielles : tige, racine, feuilles, inflorescences. On opère au besoin sur un certain nombre de pieds, de façon à constituer des échantillons moyens. Une portion de ceux-ci sert à doser l'eau et au besoins les cendres. La marche de ces dosages a été exposée par nous dans le premier volume. Une autre portion de la plante fraîche est employée, sans aucun délai, à doser les carbonates, tant solubles qu'insolubles, aux différentes périodes de leur évolution. On doit opérer de suite, pour prévenir les fermentations.

On élimine d'abord l'acide carbonique libre (1), en faisant le vide à plusieurs reprises, sur la plante totale ou sur quelqu'une de ses parties, sans y ajouter d'eau. A cette fin, la plante est introduite dans un petit ballon de 200 à 250 centimètres cubes : on y fait le vide, puis on laisse rentrer de l'air, et l'on répète quatre fois cette opération.

Cela fait, on introduit dans le ballon, par aspiration, une quantité d'eau tiède, capable de le remplir jusqu'au bas du col ; on ajoute à la suite les tubes destinés à absorber la vapeur d'eau et l'acide carbonique. On fait alors barboter dans le liquide du ballon un peu d'air, pour vérifier la marche de l'appareil.

(1) La moitié de l'acide des bicarbonates est éliminée en même temps.

A ce moment, on y introduit 10 centimètres d'acide chlorhydrique, à l'aide d'un entonnoir à robinet, dont la tubulure plonge sous l'eau.

On chauffe doucement et l'on maintient une légère ébullition pendant une demi-heure environ, en entretenant un barbotage continu d'air (privé d'acide carbonique), lequel entraine à mesure l'acide carbonique mis en liberté.

Celui-ci traverse d'abord un petit serpentin ascendant, refroidi et destiné à condenser la majeure partie de l'eau vaporisée; puis un gros tube à ponce sulfurique, qui le dessèche, un petit tube de même nature, destiné à vérifier par sa pesée la dessiccation complète. Cette pesée ne doit accuser aucune augmentation. Puis vient un tube à boules de Liebig, suivi d'un tube à potasse solide; l'augmentation de poids de ces deux derniers représente l'acide carbonique.

On obtient ainsi l'acide carbonique total des carbonates de la plante, tant solubles qu'insolubles.

Pour doser l'acide carbonique des carbonates solubles, on plonge dans l'eau bouillante, de façon à l'immerger, la plante contusée, ou quelqu'une de ses parties, suivant les cas. On maintient le tout au voisinage de l'ébullition pendant une heure environ; puis on filtre et l'on exprime aussi rapidement que possible. La liqueur claire est introduite dans un ballon; on fait le vide au-dessus de celui-ci, en le plaçant sous une cloche, puis on procède comme ci-dessus. On obtient ainsi l'acide carbonique des carbonates solubles. En le retranchant de l'acide total, défini plus haut, la différence représente les carbonates insolubles.

Observons ici que le dosage des carbonates solubles est très délicat, et moins sûr que celui de l'acide total, à cause de l'altération rapide des principes des plantes. Aussi ne doit-il être accepté que sous bénéfice d'inventaire dans un

certain nombre de cas. Nous avons même dû y renoncer plusieurs fois, un commencement de la décomposition du jus étant manifeste.

2. Étude des plantes à diverses époques de la végétation.

Nous avons dosé les carbonates sur plusieurs espèces végétales, telles que :

Le *Chenopodium quinoa*, plante choisie comme terme de comparaison avec la formation de l'acide oxalique, spécialement étudiée par nous dans cette espèce;

Le *Rumex acetosa* (Oseille), intéressant par la présence de l'acide oxalique et par la forte acidité de ses jus;

L'*Oxalis stricta*, plante également riche en acide oxalique;

Le *Tropæolum majus* (Capucine);

L'*Amarantus caudatus*, choisi en raison de la présence des azotates dans ses tissus et de l'étude antérieure que nous en avons faite sous ce rapport.

Le *Mesembryanthemum cristallinum*, remarquable par la dose énorme d'eau qu'il renferme.

Voici les résultats observés :

I. — *Chenopodium quinoa* (Chénopodées).

Cette espèce a été suivie depuis les débuts de sa végétation jusqu'à la marcescence finale.

1. 18 *mai.* — Débuts de la végétation.

On opère sur 32 pieds.

Un pied moyen pèse :

A l'état normal...............................	4gr,3457
A l'état sec.................................	0gr,4752

Soit 815 parties d'eau pour 100 parties de matière sèche.

Par les procédés ci-dessus définis, on a trouvé pour l'acide carbonique des carbonates non éliminable au moyen du vide :

	Poids absolu.	Pour 100 parties de plante supposée sèche.
Plante totale	0gr,00265	0,55
Dans l'extrait aqueux	0gr,00054	0,11

Il résulte de ces nombres (en centièmes) :

Acide carbonique des carbonates solubles	0,11
Acide des carbonates insolubles	0,44

Le rapport des deux est 4 : 1.

2. 12 *juin*. — La plante s'est développée régulièrement. On opère sur 21 pieds.

Un pied moyen pèse :

A l'état normal	29gr,238
A l'état sec	4gr,513

Voici les poids des diverses parties de la plante :

	1 pied humide.	1 pied sec.	Poids relatif en centièmes (sec).	Poids de l'eau pour 100 parties de chaque portion de la plante.
	gr.	gr.		
Racines	1,5476	0,5011	11,1034	208
Tiges	15,6523	2,0019	44,3586	681
Feuilles	11,4547	1,9186	42,5127	496
Inflorescences (très peu développées)	0,5833	0,0914	2,0253	558
	29,2379	4,5130	100,0000	547

Voici maintenant l'acide carbonique des carbonates :

	Acide total. Poids absolu.	Acide total. Poids relatif.	Acide des carbonates solubles. Poids absolu.	Acide des carbonates solubles. Poids relatif.	Acide des carbonates insolubles. Poids relatif.
Racines	0,00346	0,69	»	»	0,69
Tiges	0,01322	0,66	0,00116	0,05	0,61
Feuilles	0,00124	0,06	»	»	»
Inflorescences	»	»	»	»	»
Plante totale	0,01792	0,40	0,00116	0,03	0,37

On voit que la presque totalité des carbonates, soit dans la tige, soit dans la racine, est insoluble à ce moment.

3. La végétation étant très active vers cette époque, nous avons répété les dosages dix jours plus tard.

Voici les poids des diverses parties de la plante. Moyenne de 10 pieds :

	1 pied humide.	1 pied sec. Poids absolu.	Poids relatif sec.
	gr.	gr.	
Racines	4,3	1,4138	8,35
Tiges	65,2	8,339	49,27
Feuilles	39,5	6,6162	39,09
Inflorescences	3,55	0,5562	3,29
Une plante totale	112,55	16,9252	100,00

Voici maintenant l'acide carbonique des carbonates. On a dosé seulement l'acide total, lequel était presque entièrement sous forme insoluble :

	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.	
Racines	0,00073	0,05
Tiges	0,02650	0,31
Feuilles	0,00226	0,03
Inflorescences	0,00017	0,03
Plante totale	0,02966	0,175

Les carbonates, à ce moment, sont principalement concentrés dans la tige ; ce qui montre qu'ils ne viennent pas du sol.

4. 17 *juillet*. — La floraison est en pleine activité. Poids des diverses parties de la plante. Moyenne de 3 pieds.

	1 pied humide.	1 pied sec. Poids absolu.	Poids relatif sec.	Poids de l'eau pour 100 parties de chaque portion.
	gr.	gr.		
Racines	25,0	7,2175	8,98	246
Tiges	270,0	46,8180	58,30	476
Feuilles	96,6	16,9146	21,06	471
Inflorescences	55,0	9,3500	11,66	488
	446,6	80,3001	100,00	455

Voici maintenant l'acide carbonique des carbonates :

	Acide total.		Acide des carbonates solubles.		Acide des carbonates insolubles.
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids relatif.
	gr.		gr.		
Racines...........	0,00229	0,03	0,0017	0,02	0,01
Tiges.............	0,02566	0,06	0,0099	0,02	0,03
Feuilles...........	0,00354	0,02	?	»	»
Inflorescences.....	0,01305	0,14	0,0705	0,07	0,07
Plante totale....	0,04454	0,05	»	»	»

L'extrait des feuilles a fourni une dose d'acide carbonique soluble plus grande que l'acide total ; ce qui accusait un commencement de fermentation. On a donc écarté le nombre obtenu.

L'accroissement des carbonates solubles par rapport aux carbonates insolubles, pendant cette période, est très sensible. Le poids absolu des carbonates a peu varié dans la tige, bien que le poids de celle-ci soit devenu sept fois aussi considérable.

5. 19 *octobre*. — Cette analyse répond au terme de la végétation, la plante s'étant desséchée et ayant perdu ses feuilles :

	1 pied humide.	1 pied sec. Poids absolu.	1 pied sec. Poids relatif sec.	CO^2 absolu des carbonates.	CO^2 relatif.
	gr.	gr.		gr.	
Racines.......	13,4	5,449	15,59	0,0065	0,11
Tiges..........	70,0	29,505	84,41	0,0443	0,15
	83,4	34,954	100,00	0,0508	0,14

En somme, les carbonates sont en dose faible dans le *Chenopodium quinoa* : cette dose a diminué comme valeur relative, depuis 65 dix-millièmes jusqu'à 14, du début à la fin de la végétation. Les carbonates solubles ont un peu augmenté comme dose relative, sans atteindre cependant la valeur des carbonates insolubles. Quelque faibles que soient ces doses,

il est facile d'établir qu'elles sont susceptibles d'exercer une influence marquée sur le rapport des gaz, oxygène et acide carbonique, mis en jeu dans les fonctions des végétaux. Nous reviendrons sur ce point.

II. — *Rumex acetosa* (Oseille, Polygonées).

On a pris soin d'opérer par semis, afin d'étudier les débuts de la végétation. Deux analyses ont été faites sur cette plante, l'une aux débuts, l'autre à l'époque de son développement. Elle est remarquable non seulement par la présence des oxalates en abondance, mais spécialement par celle de l'acide oxalique libre, corps dont la présence dans les mêmes cellules est incompatible avec celle des carbonates.

1. 8 *juin*. — On a opéré sur 50 pieds, plante totale :

		Sec.	Eau pour 100 p. sec.
1 pied moyen pèse à l'état humide...	0gr,4424	0gr,0472	840

On a trouvé dans un pied moyen :

Acide carbonique des carbonates.

Total.		Acide des sels solubles.		Acide des sels insolubles.	
Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
0gr,00014	0,29	0gr,00004	0,08	0gr,00010	0,21

Les carbonates sont ici surtout à l'état insoluble.

2. 26 *juin*.

On a opéré sur 70 pieds. On a trouvé d'abord :

	1 pied		Poids relatif sec.	Poids de l'eau pour 100 parties sec.
	humide.	sec.		
	gr.	gr.		
Racines....................	0,3914	0,0726	16,28	439
Pétioles et grosses nervures.	1,3785	0,1313	29,45	950
Limbes et feuilles	2,6828	0,2419	54,27	1045
Une plante totale.........	4,4527	0,4458	100,0	1000

Voici maintenant l'acide carbonique de la plante :

	Acide total.		Acide des sels solubles.		Acide des sels insolubles.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.		gr.	
Racines.........	0	0	0	0	0	0
Pétioles, etc....	0,00029	0,22	0,00007	0,05	0,00022	0,17
Limbes, etc.....	0,00155	0,64	0,00034	0,14	0,00121	0,50
Une plante...	0,00184	0,42	0,00041	0,09	0,00143	0,33

Les carbonates sont ici surtout à l'état insoluble. Ils ne sauraient d'ailleurs exister dans une plante dont les liquides sont fortement acides, telle que celle-ci; à moins de se trouver dans des cellules spéciales. On remarquera qu'il n'y en a pas dans les racines, c'est-à-dire qu'ils ne viennent pas du sol.

III. — *Oxalis stricta.*

C'est encore un végétal générateur d'acide oxalique.

26 *mai.*

		Sec.	Eau pour 100 de matière sèche.
1 pied humide (moyen).......	0gr,4679	0gr,0826	466

Acide carbonique des carbonates.

Total.		Acide des sels solubles.		Acide des sels insolubles.	
Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
0gr,000351	0,42	0,00005	0,06	0,000301	0,36

Ici les carbonates sont en majeure partie à l'état insoluble, comme dans le *Rumex acetosa.*

IV. — *Tropæolum majus* (Capucine, Géraniacées).

22 *mai.*

		Sec.	Eau pour 100 sec.
1 pied humide (moyenne)...	1gr,0112	0gr,1629	520

Acide carbonique des carbonates.

Total.		Acide des sels solubles.		Acide des sels insolubles.	
Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
0gr,00126	0,77	0,00130	0,79	0	0

Les carbonates sont donc à l'état soluble dans cette plante, à ce moment de la végétation.

V. — *Amarantus caudatus* (Amarantacées).

Cette plante est importante, à cause de la formation des azotates, qui s'y trouvent en dose considérable, principalement dans la tige. Nous avons donc cru utile de doser les carbonates, dans les diverses parties de cette plante. On a opéré le 18 juin, sur 28 pieds.

Voici les données relatives au poids des différentes portions d'un pied moyen.

	1 pied			
	humide.	sec.	Poids relatif (sec).	Eau pour 100 p. sec.
	gr.	gr.		
Racines..................	0,8214	0,1877	10,53	337
Tiges.....................	4,9017	0,5994	33,62	717
Feuilles	4,7500	0,8079	45,31	487
Fleurs et inflorescences..	1,0303	0,1879	10,54	448
Une plante totale......	11,5034	1,7829	100,0	545

Voici l'acide carbonique des carbonates, dans les différentes parties :

	Acide total.		Acide des sels solubles.		Acide des sels insolubles.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.		gr.		gr.	
Racines	0,00123	0,65	0,00081	0,43	0,0042	0,22
Tiges	0,00024	0,04	?	»	»	»
Feuilles	0,00075	0,09	?	»	»	»
Inflorescences	0,0	»	»	»	»	»
Plante totale	0,00222	0,12	»	»	»	»

Les carbonates sont ici surtout dans la racine; les deux tiers à l'état soluble, un tiers à l'état insoluble. Quant aux carbonates solubles dans les autres parties, l'altération du jus, malgré toutes les précautions, a été si rapide, que leur dosage est resté incertain.

VI. — *Mesembryanthemum cristallinum.*

Donnons, pour terminer, les résultats obtenus avec le *Mesembryanthemum cristallinum*, plante remarquable par la dose d'eau considérable dont ses tissus sont gorgés.

1. 18 *mai*. — 62 pieds.

Un pied humide moyen pèse 0gr,4697; sec, 0gr,0189; eau pour 100 parties sèches, 2385.

Acide carbonique des carbonates.

Poids absolu, 0gr,00009; soit 0,48 centième; entièrement à l'état de sels solubles.

2. 9 *juin*. — 15 pieds.

	1 pied humide.	1 pied sec.	Poids relatif (sec).	Eau pour 100 p. sec.
	gr.	gr.		
Racines	0,1748	0,0443	6,7966	294
Tiges et feuilles	15,9466	0,6075	93,2034	2524
1 pied moyen	16,1214	0,6518	100,0000	2373

Acide carbonique des carbonates.

Racines	Nul.	
Tiges et feuilles	0gr,00214	0,35 centième.

Il se trouve entièrement dans la partie soluble.

3. 8 *juillet.* — Moyenne de 5 pieds.

	1 pied. humide.	1 pied. sec.	Poids relatif (sec).	Eau pour 100 p. sec.
	gr.	gr.		
Racines	1,374	0,4457	8,39	208
Tiges	78,400	4,0532	30,85	1834
Feuilles	240,600	8,6375	65,76	2685
Plante totale	320,374	13,1364	100,00	2338

Acide carbonique des carbonates.

	Total.		Sels solubles.		Sels insolubles.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif
	gr.		gr.		gr.	
Racines	0,00020	0,04	0,00021	0,04	0,0	0,0
Tiges	0,00339	0,08	0,00219	0,05	0,00320	0,03
Feuilles	0,01203	0,13	0,01210	0,13	0,0	0,0
Plante totale	0,01559	0,12	0,1450	0,11	0,0032	0,01

Les carbonates sont encore ici à l'état soluble presque en totalité : ce qui correspond à la grande richesse de la plante en eau.

4. 19 *octobre*

Mesembryanthemum cristallinum (en bon état).

	1 pied humide.	1 pied sec.	Poids relatif sec.	Eau pour 100 p. sec.
	gr.	gr.		
Racines	0,92	0,294	1,19	212
Tiges	157,25	15,756	63,74	900
Feuilles	166,70	8,668	35,07	1824
	324,87	24,718	100,00	1314

Acide carbonique des carbonates. Total :

	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.	
Racines	0,0004	0,13
Tiges	0,0497	0,31
Feuilles	0,0631	0,72
Plante totale	0,1132	0,45

Il résulte de ces analyses que les carbonates abondent surtout dans les feuilles ; leur dose absolue a toujours été croissante depuis les commencements de la plante. Mais la dose relative dans la plante totale a passé par un minimum : soit 0,12 centième, au moment de la grande activité de la végétation commençante (8 juillet), pour se relever ensuite à son chiffre originel (0,45 au lieu de 0,48). Les analyses du *Chenopodium quinoa* ont offert une oscillation du même genre. Mais la répartition des carbonates y était fort différente, circonstance liée avec leur insolubilité dans le *Chenopodium* ; tandis qu'ils sont surtout à l'état soluble dans le *Mesembryanthemum*.

3. Influence des fermentations et des dédoublements sur le dosage et sur la formation de l'acide carbonique des végétaux.

La dose de l'acide carbonique combiné change rapidement dans les jus extraits des plantes, sous l'influence du temps et de la chaleur, et ces changements jettent un certain jour sur l'origine des carbonates dans les végétaux. Aussi avons-nous cru utile d'en faire l'objet de quelques recherches. Elles ont été exécutées principalement sur le *Chenopodium quinoa*.

1° *Acide carbonique libre.* — Rappelons d'abord que la plante fraîche renferme, indépendamment de l'acide carbonique combiné, une certaine dose d'acide carbonique libre, provenant des oxydations intérieures. C'est ce que montrent les dosages suivants :

24 *juin.* — Dosages immédiats :

Chenopodium quinoa.

Poids des parties.	Sec.	CO^2 dosé avant ébullition.		CO^2 après ébullition de quelques minutes.	
		Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr.	gr.			
Racines	1,4138	0,00305	0,21	0,00073	0,05
Tiges	8,339	0,0541	0,64	0,02650	0,31
Feuilles	6,6162	0,0870	0,13	0,00226	0,03
Inflorescence	0,5562	0,00164	0,29	0,00017	0,03
Une plante totale.	16,9252	0,06749	0,40	0,02966	0,175

D'après ces dosages, les racines, feuilles, inflorescences de cette plante contenaient principalement de l'acide carbonique libre ; tandis que dans la tige l'acide carbonique, avant l'ébullition, était à peu près double de l'acide combiné : ce qui paraît répondre à des bicarbonates.

2° *Accroissement de l'acide carbonique pendant la conservation.* — Si la plante est conservée sous l'eau pendant quelques jours, à la température ordinaire, la dose de l'acide carbonique augmente.

	CO^2 pour 100 parties de tige sèche (sans ébullition préalable.)		
	au début.	après trois jours	après cinq jours
Tiges de *Chenopodium quinoa* macérées dans 40 fois leur poids d'eau environ (24 juin).	0,64	1,87	2,55

	CO^2 pour 100 parties de feuilles sèches (sans ébullition préalable).			
	au début.	après un jour.	après cinq jours.	après huit jours.
Feuilles du *Chenopodium quinoa* macérées dans 40 fois leur poids d'eau. On dose l'acide carbonique dans le jus filtré.	0,13	0,44	1,66	2,04

3° *Fermentations.* — Cet accroissement dans la dose de l'acide carbonique est dû en grande partie aux fermentations

alcooliques et analogues. En effet, si l'on fait bouillir le jus pendant une heure, la dose de l'acide carbonique combiné n'y éprouve pas ensuite de variation sensible, du moins pendant les premiers jours.

	CO^2 pour 100 parties de feuilles supposées sèches (après ébullition préalable)		
	après deux jours.	après sept jours.	après neuf jours.
Feuilles macérées dans 40 fois leur poids d'eau, etc. Jus filtré au moment de l'analyse..............	0,20	0,16	0,16

Ceci s'explique, si l'on remarque que les ferments ont été détruits par l'ébullition.

4° *Carbonates formés par dédoublement.* — Non seulement l'acide carbonique libre augmente dans les jus conservés; mais il peut arriver que les carbonates croissent aussi, en raison du dédoublement de certains principes. C'est ce que montrent les dosages suivants, effectués sur les mêmes échantillons, après une ébullition qui a expulsé l'acide libre.

	CO^2 pour 100 parties de tige sèche (dosé chaque fois après une ébullition préalable de quelques minutes)			
	au début.	après trois jours	après cinq jours	après huit jours.
Tiges du *Chenopodium quinoa*, macérées dans 40 fois leur poids d'eau.	0,31	0,61	0,94	»
	au début.	après un jour.	après cinq jours.	après huit jours.
Feuilles du *Chenopodium quinoa*, traitées comme ci-dessus, etc...	0,02	0,32	0,29	0,41

L'acide des carbonates ainsi formés doit être ajouté à l'acide carbonique libre, si l'on veut se représenter le phénomène total.

5° *Action décomposante de l'eau.* — La dose des carbonates contenus dans une plante augmente également dans certains

cas, sans fermentation et par la seule influence de l'eau, à mesure que l'on prolonge la durée de l'ébullition :

	CO^2 pour 100 parties de tige supposée sèche.		
	après ébullition de quelques minutes.	après 45 minutes d'ébullition.	après 90 minutes d'ébullition.
Tiges du *Chenopodium quinoa* (24 juin)......	0,31	0,58	0,69

4. Principes éthérés produisant de l'acide carbonique et des carbonates.

Il résulte de ces observations que les végétaux renferment certains principes susceptibles de se dédoubler sous l'influence des ferments naturels, en produisant des carbonates (ou plutôt des bicarbonates) alcalins. Ils se dédoublent de la même manière, sans fermentation et sous la seule influence d'une ébullition prolongée. Ces résultats sont conformes à ce que nous savons des combinaisons éthérées contenues dans les liquides organiques, et de leur dédoublement par hydratation. C'est ainsi que l'un de nous a montré que les vins vieux renferment une dose d'acides éthérés, tartrovinique, malovinique, etc., qui peut s'élever jusqu'à la moitié de l'acide tartrique libre (1). Ces acides ne sont pas précipitables immédiatement sous forme de crème de tartre.

Mais si l'on chasse l'alcool et si on laisse l'eau chaude agir seule, les conditions de l'équilibre éthéré étant détruites, les acides viniques se décomposent assez vite, et régénèrent notamment de l'acide tartrique libre ; de façon à fournir par évaporation une dose de bitartrate de potasse supérieure parfois de moitié à celle qu'ils fournissaient avant leur altération.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. V, p. 200, 218, 225. Voir le t. IV du présent ouvrage.

De même, et l'analogie est ici plus étroite encore, les lichens tinctoriaux renferment l'acide orsellique, dédoublable sous la seule influence de l'eau et de la chaleur en orcine et acide carbonique

$$\underbrace{C^8 H^8 O^4}_{\text{Acide orsellique.}} = \underbrace{C^7 H^8 O^2}_{\text{Orcine.}} + \underbrace{CO^2}_{\text{Acide carbonique.}}$$

Les sels alcalins des acides de cet ordre sont pareillement susceptibles de fournir des bicarbonates, en se décomposant :

$$C^8 H^7 KO^4 + H^2 O^2 = C^7 H^8 O^2 + C^2 O^4, KHO.$$

5. Réaction de l'acide carbonique libre sur les sels alcalins des acides faibles.

Observons, pour ne rien omettre, qu'une portion des bicarbonates solubles contenus dans les plantes peut résulter de l'action de l'acide carbonique libre — préexistant dans ces plantes ou produit par des actions physiologiques — sur les sels alcalins formés par des acides faibles. Mais cette portion ne saurait augmenter par ébullition ; elle doit plutôt diminuer, par suite du départ de l'acide carbonique qui concourait à tenir en équilibre les acides faibles.

6. Influence des carbonates alcalins sur les oxydations organiques.

La présence des bicarbonates dans les plantes présente une importance majeure, au point de vue des réactions qu'elles éprouvent de la part de l'oxygène de l'air. En effet, c'est en présence des bicarbonates alcalins que les actions oxydantes s'exercent sur les jus végétaux neutres, aussi bien que sur le sang des animaux. L'état même de dissociation des bicarbonates dissous tend à former dans les liqueurs des carbo-

nates alcalins proprement dits, en présence desquels l'oxydation devient beaucoup plus énergique. Ce phénomène se produit surtout, lorsque l'acide carbonique est éliminé à froid, au contact d'une atmosphère illimitée ; comme il arrive lors de la formation de l'acide ulmique et des ulmates alcalins, qui altèrent si rapidement le bois, au contact de certaines exsudations des arbres. Les mêmes conditions sont encore réalisées pendant l'ébullition des jus, et elles concourent à la coloration et à l'altération rapide des extraits végétaux.

Rappelons d'ailleurs que l'accroissement d'énergie des oxydations dans les milieux alcalins est lié avec le dégagement de chaleur plus grand qui résulte de l'union des acides formés avec les alcalis, toutes les fois que ces acides dégagent ainsi plus de chaleur que l'acide carbonique ; l'un de nous a déjà développé ce point de vue à plusieurs reprises (1) : c'est là une conséquence des principes thermochimiques.

7. Échanges gazeux des plantes avec l'atmosphère.

L'existence des carbonates dans les tissus des plantes sous une dose très notable et qui peut s'élever jusqu'à près d'un centième de leur poids, ainsi que l'existence des principes dédoublables avec formation d'acide carbonique, apportent des données nouvelles à un problème de Physiologie végétale souvent controversé : nous voulons parler des échanges qui se font entre l'acide carbonique, emprunté à l'atmosphère, et l'oxygène expiré, par le fait de la fonction chlorophyllienne.

On sait que les volumes des deux gaz sont sensiblement égaux, relation fondamentale qui caractérise d'ordinaire le

(1) *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 315, 320. — *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. VII, p. 177.

phénomène. Cependant on a observé des oscillations sensibles, de part et d'autre.

Or il ne saurait en être autrement, en raison de l'existence des bicarbonates dans les tissus végétaux. D'une part, ces bicarbonates dissous tendent à exhaler, par dissociation, une partie de leur acide carbonique, qui vient accroître l'acide carbonique de l'atmosphère ambiante. Ce phénomène, indépendant de l'exhalaison d'oxygène, se produit surtout avec les tissus riches en bicarbonates : il doit être le plus fréquent. Mais il peut arriver aussi que le bicarbonate, déjà dissocié en partie pendant une autre période de la vie végétale, reprenne dans un milieu convenable quelque dose d'acide carbonique : phénomène plus rare, mais qui tend à faire varier le rapport au profit de l'oxygène.

8. Influence de l'acide carbonique sur l'excès d'hydrogène contenu dans les végétaux.

Nous avons signalé plus haut l'existence dans les plantes de certains principes analogues à l'acide éthylcarbonique et à l'acide orsellique et tels que leur dédoublement peut aboutir à une élimination d'acide carbonique. Ce dédoublement tendrait à faire prédominer l'hydrogène dans la composition des tissus végétaux, soit pendant leur vie, soit pendant leur évaporation et dessiccation, conformément à une opinion récemment émise par M. Schlœsing. En effet, les plantes contiennent souvent un excès d'hydrogène, par rapport à la formule des hydrates de carbone; et cet excès s'élève dans certains cas jusqu'à près d'un centième du poids de la plante.

Cette conclusion de l'analyse élémentaire est conforme aux analyses immédiates que nous avons faites d'un certain nombre de plantes, telles que l'*Amarantus* notamment.

Pour montrer le rôle exercé sur un tel excès par les variations de l'acide carbonique, il suffira de dire qu'une plante peut décomposer plusieurs fois son volume d'acide carbonique, en exhalant un volume égal d'oxygène en une journée. Ces valeurs répondent à un poids de carbonate égal à quelques millièmes de celui de la plante : carbone fixé principalement sous la forme d'hydrates de carbone. Or les variations entre le rapport de l'oxygène et de l'acide carbonique peuvent s'écarter de quelques centièmes de l'unité : ce qui répond à quelques cent-millièmes sur le total.

On voit par là qu'il faudrait un temps considérable pour que l'hydrogène dû à cette cause pût atteindre un centième, valeur qui a été réellement observée.

Sans entrer à cet égard dans une discussion détaillée, il suffira de dire que l'excès d'hydrogène s'explique par nos analyses, même en l'absence des matières grasses, attendu qu'il est attribuable aux composés azotés, et spécialement aux matières albuminoïdes. En effet, celles-ci renferment environ 3,5 à 4 centièmes d'hydrogène en excès, sur la dose susceptible de changer en eau tout l'oxygène de la matière. Or les plantes que nous avons analysées contenaient, à l'état jeune et avant floraison, jusqu'à 20 et 25 centièmes de principes albuminoïdes (1) : ce qui donne un excès de 0,7 à 0,1 d'hydrogène pour la plante totale. Un excès de ce genre existe spécialement dans les feuilles, très riches en principes albuminoïdes. La nicotine, alcali exempt d'oxygène, qui existait dans le tabac analysé par M. Schlœsing, tend pareillement à accroître l'excès d'hydrogène. Quant à l'origine de

(1) Bourrache : graine, 17,0 d'albuminoïdes ; végétation commençante. 21,7 ; floraison, 14,7 ; fructification 5,6. — Grande consoude, 27 mai, 25,6. De même le *Rumex acetosa*, etc. — On observe souvent la proportion de 20 centièmes dans la feuille, avant la floraison.

cet excès, elle est facile à expliquer, toutes les fois que les plantes tirent leur azote soit des composés amidés et des sels ammoniacaux contenus dans le sol ou dans les engrais, soit de l'ammoniaque atmosphérique. S'il est tiré des azotates, il est clair que l'excès d'oxygène de ceux-ci doit être éliminé surtout sous forme d'acide carbonique, conformément à ce qui vient d'être exposé.

En résumé, nous avons établi que :

1° Les plantes renferment non seulement de l'acide carbonique libre, mais de l'acide carbonique combiné, sous forme de carbonates et de bicarbonates.

2° Ces carbonates existent, les uns à l'état insoluble (carbonate de chaux), les autres à l'état soluble (carbonates de potasse, de soude et bicarbonates).

3° Les carbonates insolubles dominent dans le *Chenopodium quinoa*. Au moment où la floraison débute, ils se trouvent surtout dans la tige. Le poids absolu des carbonates augmente sans cesse pendant le cours de la végétation; mais leur poids relatif, ou plutôt celui de l'acide carbonique qu'ils contiennent, diminue de 55 à 5 dix-millièmes, pour remonter jusqu'à 14, vers la fin de la végétation.

4° Le *Rumex acetosa* contient aussi des carbonates, principalement à l'état insoluble, jusqu'à la dose de 42 dix-millièmes (d'acide carbonique), dans les feuilles, à l'exclusion des racines : circonstance rendue plus frappante par le caractère acide du jus de l'oseille.

5° Le *Mesembryanthemum cristallinum*, plante remarquable par la dose énorme d'eau qu'elle renferme, contient surtout des carbonates solubles, pendant toute la durée de sa végétation. Ils ont prédominé dans les feuilles ; les racines

représentant le minimum. La dose absolue a été toujours croissante. Au contraire, la dose relative de l'acide carbonique combiné a passé par un minimum, comme dans le *Chenopodium quinoa*. Elle formait 48 dix-millièmes au début; elle s'est abaissée à 12, au mois de juillet, pour remonter à 45 vers la fin de la végétation et sur une plante en parfait état.

6° L'acide carbonique libre peut être dosé séparément de l'acide combiné.

7° L'acide carbonique augmente pendant la conservation des plantes humides, ou placées sous l'eau.

8° Cet accroissement est dû en grande partie à des fermentations.

9° Il se forme aussi des carbonates par des dédoublements proprement dits, résultant d'une simple hydratation opérée à froid.

10° L'action de l'eau bouillante forme également et plus nettement encore des carbonates dans les plantes, par dédoublement.

11° Ces formations résultent de la transformation de certains principes éthérés, analogues aux éthylcarbonates.

12° Les bicarbonates peuvent aussi être formés par l'action de l'acide carbonique libre sur les sels alcalins des acides faibles.

13° Les carbonates alcalins des plantes accélèrent et facilitent les oxydations.

14° Leur formation modifie le rapport entre l'acide carbonique emprunté à l'atmosphère, et l'oxygène expiré par la fonction chlorophyllienne. Elle concourt à expliquer les oscillations de ce rapport, signalées par divers observateurs.

15° L'élimination de l'acide carbonique des carbonates concourt à produire l'excès d'hydrogène qui existe dans la

composition des tissus végétaux, par rapport à la formule des hydrates de carbone; mais son concours à cet égard est minime.

16° Cet excès d'hydrogène s'explique principalement par l'existence des matières albuminoïdes.

On voit, par ce résumé, combien de questions intéressantes sont soulevées et éclaircies par le dosage des carbonates dans les végétaux.

CHAPITRE III

SUR UNE MÉTHODE NOUVELLE DESTINÉE A ÉTUDIER LES ÉCHANGES GAZEUX ENTRE LES ÊTRES VIVANTS ET L'ATMOSPHÈRE QUI LES ENTOURE

L'étude des échanges gazeux entre les êtres vivants et l'atmosphère ambiante offre une grande importance dans une multitude de questions, telles que celles qui concernent la respiration animale et végétale, la fonction chlorophyllienne des plantes, etc. Elle a été faite d'ordinaire en extrayant et en analysant la totalité des gaz mis en rapport avec les êtres vivants dans un temps donné : ce qui offre de grandes difficultés expérimentales et expose souvent à entraver ou à modifier les conditions de leur existence normale.

Tantôt on opère sur une capacité assez petite pour être disposée sur la cuve à mercure à la fin de l'expérience : ce qui n'est praticable que pour de faibles volumes de gaz et de petites quantités de matière.

Tantôt on va plus loin, et l'on extrait les gaz en faisant le vide dans l'appareil, au moyen d'une pompe à mercure ou d'une trompe : procédé sujet à toutes les difficultés que présente l'épuisement des gaz contenus dans des matières poreuses. En outre, on risque ainsi de faire périr les êtres vivants contenus dans la capacité, ou tout au moins d'altérer leur vitalité ; surtout si l'on est conduit à élever la température pour extraire la totalité des gaz : ce risque ne

permet guère de prolonger les expériences avec sécurité pendant un temps considérable.

Tantôt enfin, on cherche à extraire l'acide carbonique contenu dans le récipient, soit en l'entraînant par l'intervention d'un courant gazeux, ce qui est excessivement long, pour peu que l'on opère sur des capacités considérables ; soit en soumettant les gaz renfermés dans une atmosphère limitée à une circulation continue à travers des vases absorbants, comme l'ont fait MM. Regnault et Roiset, dans leurs expériences sur la respiration. On remplace d'ailleurs l'oxygène absorbé par de l'oxygène pur dans le cours des opérations, soit d'une manière continue, soit de temps à autre ; ce qui exige des dispositions assez compliquées.

J'ai eu recours à une méthode différente, méthode qui permet d'étudier la marche des phénomènes d'une manière continue et sans en troubler le jeu normal ; cela en opérant au sein de capacités suffisamment vastes pour que la vie animale ou végétale puisse se poursuivre dans des conditions faciles et uniformes.

L'exemple suivant, relatif aux feuilles des plantes, montrera comment cette méthode peut être appliquée. Il serait facile d'indiquer comment on opérerait, si l'on avait affaire à des plantes entières, ou à des animaux ; les principes de la méthode demeurant les mêmes.

Les feuilles sont disposées dans une capsule à fond plat, en couche très mince, au-dessus d'une large conserve remplie d'acide sulfurique concentré ; le tout sous une grande cloche jaugeant $4^{lit},50$ environ et ajustée sur une plaque de verre dépoli. Au bout de quelques jours, on fait passer lentement, bulle à bulle, par inspiration, un courant d'air pur et sec, introduit vers le centre de la cloche, et durant quatre à cinq heures ; l'extraction des gaz sor-

tants a lieu par la partie supérieure. On fait ainsi passer un volume d'air déterminé par le volume d'eau écoulée de l'aspirateur ; et ce volume sera, par exemple, égal au volume de l'air contenu dans la cloche. On dose ensuite par pesée, au moyen de deux tubes renfermant de la potasse liquide et solide, l'acide carbonique contenu dans l'air extrait de la cloche. Cette opération sera répétée une ou deux fois par semaine, jusqu'à ce que la décroissance régulière du poids de l'acide carbonique, contenu dans un même volume d'air, indique qu'il n'y a plus production nouvelle de ce gaz ; son développement étant arrêté d'ailleurs, dans les conditions décrites, par l'effet de la dessiccation, qui suspend toute réaction vitale.

Or, la proportion de l'acide carbonique contenu dans la cloche, au moment de chaque épuisement, est facile à calculer, d'après la quantité extraite dans ces conditions. Soit en effet une cloche de capacité V, exprimée en centimètres cubes, renfermant un poids total p d'acide carbonique. Introduisons au centre une bulle d'air représentée par v, nombre très petit par rapport à V, et admettons qu'elle se répande uniformément dans la masse ; ce qui peut être admis, à partir de la seconde bulle au moins, et en moyenne, lorsque v est très petit et le courant gazeux très lent. Faisons sortir de la cloche un volume gazeux égal, v. Ce volume renferme un poids d'acide carbonique égal à $p\frac{v}{V}$, et il reste dans la cloche

$$p\left(1-\frac{v}{V}\right).$$

Après la seconde bulle, il restera

$$p\left(1-\frac{v}{V}\right)^2;$$

après la $n^{\text{ième}}$,

$$p\left(1-\frac{v}{V}\right)^n;$$

chaque bulle représentant une fraction de centimètre cube répondant à l'écoulement de une ou deux gouttes d'eau seulement.

Posons $nv = V$, ce qui répond à notre manière expérimentale de procéder (1); n étant très petit, on aura sensiblement

$$p\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{6}+\frac{1}{24}-\frac{1}{120}\ldots\right)=0,368\ldots p;$$

et après m opérations de ce genre :

$$p(0,368)^m \text{ sensiblement.}$$

Le poids de la première dose d'acide carbonique extraite sera les 0,632 du poids initial, le poids restant dans la cloche en représentera les 0,368, c'est-à-dire $\frac{1}{2}\left(1+\frac{1}{6}\right)$ du poids extrait ; le second poids extrait sera les 0,232 du poids initial, etc. ; de telle sorte que, par chaque double épuisement, la quantité restante décroîtra à peu près suivant les puissances de la fraction $\frac{1}{7}$. Entre les quantités extraites dans deux opérations successives, le rapport devra être représenté par

$$\frac{1}{3}\left(1+\frac{1}{16}\right).$$

Dans le cas où les poids observés s'écartent considérablement de ces rapports, on peut en tirer des conclusions intéressantes. En effet, si l'acide carbonique obtenu dans la dernière extraction est en excès, c'est que les feuilles ont continué à émettre de l'acide carbonique; si, au contraire, il est en défaut, c'est que les feuilles ont conservé assez de vitalité pour décomposer l'acide carbonique sous l'influence de la lumière.

On peut étudier ainsi d'une manière continue la production de l'acide carbonique par la plante.

Il est clair que cette méthode s'appliquerait également au

(1) On pourrait évidemment adopter tout autre rapport; la méthode resterait la même.

dégagement ou à l'absorption de tout autre gaz, en variant convenablement les procédés d'analyse.

Elle permettrait d'étudier la respiration des animaux, en les mettant dans une capacité considérable par rapport à leurs dimensions propres, c'est-à-dire dans des conditions de vie normale, et sans les enfermer dans des espaces trop étroits et assujettis à des variations intermittentes de pression, qui troublent les phénomènes naturels. En un mot, cette méthode paraît susceptible de nombreuses applications physiologiques.

CHAPITRE IV

SUR LA FORMATION DE L'ACIDE CARBONIQUE ET L'ABSORPTION DE L'OXYGÈNE PAR LES FEUILLES DÉTACHÉES DES PLANTES (1)

L'étude des transformations que les feuilles éprouvent, une fois qu'elles ont été séparées de la plante et abandonnées à elles-mêmes, est des plus intéressantes, tant pour la connaissance de leurs réactions biologiques et chimiques, que pour celle de la circulation des éléments à la surface du globe. Les feuilles détachées éprouvent en effet des réactions multiples, attribuables les unes à l'influence purement chimique de l'oxygène et de l'humidité, les autres aux métamorphoses biologiques, provoquées par des causes internes, ou par des agents microbiens extérieurs.

Ces métamorphoses offrent une liaision évidente avec les échanges gazeux fondamentaux entre l'atmosphère et la plante, qui caractérisent la respiration végétale, ainsi qu'avec les réactions qui tendent à ramener les principes immédiats des feuilles, soit à l'état des composés binaires, tels que l'eau et l'acide carbonique, soit à l'état du terreau et des principes constitutifs de la terre végétale.

Malgré les recherches dont ces questions ont été l'objet de la part de nombreux et habiles observateurs, elles sont encore

(1) En commun avec M. André.

entourées de beaucoup d'obscurité. C'est ce qui nous a engagés à entreprendre les expériences actuelles, destinées à analyser les influences multiples qui viennent d'être signalées, et à étudier séparément, autant que possible, le rôle de chacune d'elles.

Voici la méthode suivie :

On a pris des feuilles fraîches, empruntées à trois espèces usuelles, telles que :

Le blé, plante herbacée annuelle, d'une dessiccation facile et qui en anéantit rapidement la vitalité ;

Le *Sedum maximum*, plante herbacée vivace, dont les feuilles gorgées d'eau ne perdent celle-ci, et par suite leur vitalité, que lentement et difficilement à la température ordinaire ;

Enfin le coudrier (*Corylus avellana*), plante ligneuse, dont les feuilles offrent une structure toute différente des précédentes, tout en étant susceptibles d'une prompte dessiccation.

La composition élémentaire (carbone, hydrogène, azote, oxygène, cendres, eau) de chacune de ces feuilles a été déterminée au début. Elle sera donnée pour les échantillons mêmes employés dans chaque expérience, c'est-à-dire pour une prise faite dans la même cueillette et dans des conditions identiques.

Reproduisons la liste de nos essais, afin de définir la marche et les problèmes abordés dans ces essais.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]. — [illegible]

[illegible]. — [illegible]

[illegible]. — [illegible] par un courant d'air [illegible] aux précédentes.

[illegible]. — [illegible] dans un ballon plein [illegible] l'oxygène absorbé et [illegible].

DEUXIÈME GROUPE

EXPÉRIENCES FAITES A FROID, AVEC LE CONCOURS DES ACTIONS CELLULAIRES INTERNES ET MICROBIENNES EXTÉRIEURES.

Cinquième série. — Dessiccation des feuilles sous une cloche, en présence de l'acide sulfurique : phénomène comparable jusqu'à un certain point à la dessiccation des fourrages.

Sixième série. — Conservation des feuilles dans une atmosphère saturée d'humidité. On dose l'oxygène absorbé et l'acide carbonique, tous les deux et trois jours, pendant trois mois. La destruction de la matière organique sous des influences microbiennes, opérée en vertu des phénomènes attribués autrefois à l'érémacausie, se manifeste ici particulièrement.

Exposons les résultats obtenus, numérotés de (1) à (20), en en dégageant à mesure les conclusions générales.

PREMIER GROUPE

EXPÉRIENCES FAITES VERS 100-110°.

Ces expériences ont pour but d'étudier, de préférence, le côté purement chimique du phénomène, c'est-à-dire les réactions susceptibles d'absorber de l'oxygène et de produire de l'acide carbonique, indépendamment des actions biologiques, attribuables soit aux cellules de la plante, soit aux microrganismes extérieurs.

PREMIÈRE SÉRIE. — *Feuilles chauffées dans un courant d'hydrogène pur.*

Voici la marche des opérations :

1° On cueille les feuilles par un temps sec et on en introduit une certaine quantité, 30 grammes par exemple, dans un petit ballon de verre taré, que l'on pèse ensuite à quelques centigrammes près. On ajuste aussitôt le petit ballon avec un appareil à hydrogène pur et sec, disposé à l'avance, et l'on fait passer l'hydrogène rapidement, afin de déplacer l'air du ballon : ce qui s'accomplit en quelques minutes. Les gaz intérieurs des feuilles sont en même temps éliminés, ou à peu près, par diffusion. L'ensemble de ces opérations dure à peine quelques minutes.

2° Cependant on prélève un échantillon destiné aux analyses, qui définiront l'état initial de la plante. A cet effet, pendant le passage de l'hydrogène, et sans perdre de temps, on pèse quelques grammes des mêmes feuilles, aussi semblables que possible aux précédentes. On opère dans

[illegible]

[illegible] Ce [illegible] le temps [illegible] température suffi- [illegible] ce qui [illegible] conditions [illegible] une tem- [illegible] temps pour [illegible]. En [illegible] une grande [illegible] n'a pas été évaporée [illegible] la température intérieure du ballon ne [illegible] de 100°. Il a fallu quatre heures [illegible] pour dépasser ce point, dans nos expériences actuelles, et la température s'est élevée ensuite assez rapidement. Vers la cinquième heure, elle avait atteint 108 à 110°, c'est-à-dire une température à peu près identique avec celle du bain d'huile, et elle s'y est maintenue jusqu'à la fin de l'expérience.

4° Au sortir du ballon, les gaz sont dirigés au travers d'un petit récipient cylindrique, entouré d'un mélange réfrigérant, destiné à condenser l'eau entrainée et le liquide volatil, s'il y en a. Cette condensation est terminée, lorsque

la température intérieure du ballon dépasse notablement 100°. A ce moment, on change le récipient, afin de mettre à part les liquides condensés.

Ce récipient est suivi d'un tube rempli de ponce imbibée d'acide sulfurique et destiné à dessécher complètement les gaz que la condensation précédente a d'ailleurs dépouillés presque entièrement de vapeur d'eau. A la rigueur, on peut faire suivre ce tube d'un second semblable : précaution qui serait même nécessaire, si le récipient condensateur n'avait pas été convenablement refroidi.

5° Au delà des tubes dessiccateurs se trouve un tube contenant de la potasse liquide et concentrée, destinée à retenir l'acide carbonique, puis un tube en U rempli de potasse solide, destinée à absorber les dernières traces de ce gaz, ainsi que les traces de vapeur d'eau provenant du premier tube.

Ces deux tubes sont pesés séparément, à la fin de chacune des périodes de l'expérience, et les accroissements de poids réunis indiquent les quantités d'acide carbonique successivement dégagées.

Pour plus de sécurité, à la suite du tube à potasse solide, on en dispose un second, non pesé, mais destiné à protéger celui qui le précède contre l'acide carbonique et la vapeur d'eau atmosphériques.

Est-il besoin d'ajouter qu'avant de faire les pesées, chaque fois, on détache tout le système des tubes condensateurs et l'on y fait circuler un demi-litre d'air (purgé de vapeur d'eau et d'acide carbonique), afin de remplacer par de l'air l'hydrogène contenu dans les tubes et qui en diminuerait le poids ?

6° Enfin, à la fin de chaque essai, lorsque la matière était complètement sèche et ne fournissait plus d'acide

carbonique, on a fait passer à travers les ballons immergés dans le bain d'huile à 110° un courant d'air sec, privé d'acide carbonique, afin de vérifier si l'oxygène de l'air ne développait point quelque oxydation consécutive, capable de fournir une nouvelle dose d'acide carbonique dans ces conditions : ce qui d'ailleurs n'a pas eu lieu en fait, au cours de nos essais.

Telle est la marche suivie dans nos expériences, sauf certains points plus spéciaux, qui seront signalés en leur place.

Voici le détail des résultats observés avec le blé, le *Sedum* et le coudrier.

I. — *Blé*, 15 mai 1893 (1).

On a dosé l'eau, en opérant sur 4 grammes de feuilles que l'on a séchées à l'étuve à 110°, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus diminution de poids. Puis on a déterminé par une analyse organique le carbone contenu dans le résidu séché à 110°. Nous avons trouvé pour 10 grammes de feuilles :

	gr.
Eau	7,532
Matière sèche	2,468

10 grammes de matière, séchée à 110°, ont fourni d'après analyse :

	gr.
C	4,299
H	0,586
Az	0,205
O	3,894
Cendres	1,016
	10,000

...it, pour 100 parties de matière privée de cendres,

C	47,86
H	6,52
Az	2,28
O	43,34
	100,00

On en déduit, pour 28gr,8 de feuilles normales, poids mis en œuvre :

	gr.
Feuilles sèches	7,11
Carbone contenu dans ces feuilles	3,055

Dans l'exposition des expériences suivantes, nous nous bornerons à donner ces derniers chiffres, supprimant, pour éviter les longueurs inutiles, le calcul des résultats détaillés, lequel est semblable de tous points au calcul précédent.

	gr.
Le poids des feuilles humides employées dans l'expérience exécutée avec un courant d'hydrogène s'élevait à	28,8
La température intérieure du ballon a atteint 94°, au bout de 10 minutes. Après 1h,30 de chauffage, le poids de l'acide carbonique formé CO^2 a été trouvé	0,0128
Après 2h,30 consécutives (99° étant la température intérieure du ballon), on trouve CO^2	0,0091
Puis après 5 heures encore (100°-110°), CO^2	0,0227

La dessiccation est alors sensiblement complète.

On continue l'opération :

Après 3h,30 encore (température intérieure du ballon, 110°), CO^2	0,0104
Puis 3 heures encore (108°)	0,0024
Total 15h,30. Acide carbonique total	0,0574

Eau condensée en nature dans le récipient refroidi... 20gr,6

Cette expérience offre des circonstances dignes d'intérêt. En premier lieu, l'eau recueillie en nature, soit 20gr,6, représente sensiblement la perte à l'étuve, soit 21 grammes.

Cette dernière est nécessairement un peu plus forte, car elle comprend en outre l'acide carbonique et les principes

volatils dégagés au contact de l'air. L'eau condensée a d'ailleurs été trouvée sensiblement pure; elle ne renfermait pas d'acide acétique, mais une trace d'alcool et de matière camphrée, s'élevant en tout à 0gr,04 environ, d'après des essais faits sur une plus grande échelle, mais dans des conditions comparables; nous reviendrons ailleurs sur ce point spécial.

Le poids total de l'acide carbonique formé s'élève à 0gr,0574; il représente 0,73 pour 100 du poids de la matière sèche et il renferme les 0,41 centièmes du poids de son carbone.

La formation de ce gaz a eu lieu peu à peu, et même elle se partage en plusieurs phases assez distinctes; la première, accomplie au voisinage de 100°, répond à peu près au tiers de l'acide carbonique produit : soit en fait 0gr,0219.

La température étant portée alors de 100° à 110°, une nouvelle proportion à peu près égale d'acide carbonique a été éliminée, soit 0gr,0227; tandis que l'eau a distillé presque entièrement.

Enfin quand la quantité d'eau, éliminée à chaque instant, est devenue assez faible pour que la température intérieure du ballon pût être portée sensiblement au même point (108-110°) que celle du bain d'huile, il s'est fait un dernier dégagement d'acide carbonique, voisin de la moitié du précédent, soit 0gr,0128.

II. — *Sedum maximum*, 19 juin 1893 (2).

10 grammes de feuilles ont fourni :

	gr.
Matière sèche..........................	0,856
Eau..................................	9,144

10 grammes de matière sèche ont donné, d'après la moyenne de trois analyses concordantes :

	gr.
C	4,450
H	0,540
Az	0,144
O	3,996
Cendres	0,870
	10,000

Ce qui fait pour 100 parties, cendres déduites :

C	48,65
H	5,90
Az	1,57
O	43,88
	100,00

Le poids des feuilles humides, employées dans l'expérience qui suit, s'élevait à 31gr,40, représentant :

	gr.
Feuilles sèches	2,69
Carbone contenu dans ces feuilles	0,1962

On a obtenu, en les chauffant dans un courant d'hydrogène :

	gr.
Après 4 heures (100° température intérieure) CO^2	0,0089
Puis 4 heures (100°-110°)	0.0032
Total	0,0121

	gr.
Eau recueillie à 100° (4 heures)	24,6
» (100°-110, 4 heures consécutives)	3,7
Total	28,3

D'autre part, la perte à l'étuve, mesurée directement, a fourni 28,7 ; résultat concordant avec le précédent.

Le poids total de l'acide carbonique formé représente les 0,44 centièmes de celui de la matière sèche, et il renferme les 0,29 centièmes de son carbone.

Mêmes indications générales que pour le blé.

III. — *Corylus avellana*, 21 juin 1893 (3).

10 grammes de feuilles ont fourni à 110° :

	gr.
Matière sèche	4,01
Eau	5,99

10 grammes de matière sèche renfermaient, d'après trois analyses :

	gr.
C	4,708
H	0,604
Az	0,235
O	3,737
Cendres	0,716
	10,000

ce qui fait pour 100 parties, cendres déduites :

C	50,70
H	6,50
Az	2,52
O	40,28
	100,00

Les feuilles du *Corylus* sont donc à la fois plus riches en matières organiques, à l'état hydraté et à l'état sec, et plus riches en carbone et en azote, que les feuilles des deux autres espèces étudiées.

Voici maintenant les résultats obtenus dans un courant d'hydrogène :

Poids des feuilles humides : 11gr,11 ; sèches, 4gr,45 ; renfermant carbone, 2gr,079.

La réaction a été cette fois presque entièrement accomplie au bout de cinq heures (100-110°).

Cependant, on a cru devoir prolonger l'échauffement dant cinq heures encore. En définitive, on a obtenu :

	gr.
Après 10 heures d'expérience (CO^2 recueilli)....	0,0316
Eau..	6,7
La perte à l'étuve a été trouvée.........	6,65
Chiffre concordant avec le précédent.	

Le poids de l'acide carbonique recueilli représente les 0,71 centièmes du poids de la matière, et il renferme les 0,42 centièmes du poids de son carbone.

Il convient d'ajouter que les réactions actuelles, accomplies sur les feuilles du *Corylus*, sont moins régulières qu'avec le blé. La limite à laquelle s'arrête le dégagement de l'acide carbonique est moins tranchée : ce qui nous a obligé à répéter plusieurs fois les essais, avant d'arriver à des résultats définitifs.

En résumé, les feuilles des trois plantes, chauffées vers 110°, dans un courant d'hydrogène, ont fourni des résultats analogues. La proportion même de l'acide carbonique, obtenu aux dépens d'un même poids de feuilles sèches, a été peu différente, soit :

Pour le blé.................	0,73 centièmes.
Pour le *Sedum*..	0,44 »
Pour le *Corylus*............	0,42 »

rapprochement d'autant plus frappant que les feuilles appartiennent à des familles distinctes.

Le volume de l'acide carbonique ainsi dégagé s'élevait à environ trois fois et demie celui de la matière sèche avec le blé, et à plus du double avec le *Sedum* et le *Corylus*.

On pourrait se demander si cet acide n'était pas occlus dans la plante, à l'intérieur des organes, c'est-à-dire préexistant en nature. Mais l'action préalable de l'hydrogène, à froid, a dû éliminer en grande partie le gaz préexistant, et,

en tout cas, ce gaz occlus serait compris dans la proportion éliminée pendant les premières heures de chauffe, avant 110°. Or nous avons vu plus haut que l'acide carbonique dégagé au bout de $1^h,30$ avec le blé s'élevait seulement à $0^{gr},0128$, sur $0^{gr},0574$ obtenu en totalité, soit le $\frac{1}{5}$ environ : ce serait là une limite maximum supérieure à la dose susceptible d'être attribuée à l'acide carbonique occlus ; il ne saurait, dans aucune hypothèse, surpasser cette proportion, et il lui est probablement fort inférieur. En effet, la lenteur du dégagement du gaz recueilli plus haut offre tous les caractères d'une décomposition chimique véritable.

Cette décomposition est due principalement à la réaction de l'eau sur les principes immédiats de la plante. En effet, elle cesse complètement, d'après les expériences précédentes, quand la dessiccation est accomplie.

Rappelons que l'oxygène libre ne concourt pas au phénomène, puisque ce dernier s'accomplit dans une atmosphère d'hydrogène.

La plante desséchée à 110° dans l'hydrogène est devenue presque inaltérable par l'oxygène de l'air sec, même vers 110°, ou plus exactement, incapable de produire une nouvelle dose d'acide carbonique. C'est là un fait très digne d'intérêt ; nous l'avons reconnu, en poursuivant l'expérience dans un courant d'air lent, substitué finalement à l'hydrogène pendant plusieurs heures consécutives, toujours à 110°. Dans ces conditions, avec le blé, on a obtenu seulement $0^{gr},0019$ d'acide carbonique, au bout de quatre heures, et, en poursuivant deux heures encore, une quantité nulle à la pesée.

Avec le *Sedum*, la même opération finale, poursuivie pendant six heures, a fourni une quantité nulle d'acide carbonique, d'après des pesées exécutées à $\frac{1}{10}$ de milligramme près.

Le résultat a été également nul avec le *Corylus*, dans l'opération finale poursuivie pendant cinq heures en présence de l'air.

Au cours de ces essais, le courant préalable d'hydrogène doit être prolongé jusqu'à ce qu'il n'enlève plus la moindre trace d'acide carbonique. Autrement un courant d'air consécutif pourrait en éliminer encore quelque dose, dont la formation semblerait, par erreur, due à l'action propre de l'oxygène.

Disons, pour ne rien omettre, que l'on pourrait soupçonner au début l'existence d'une trace de fermentation alcoolique; mais la durée du temps écoulé depuis le début de l'échauffement jusqu'à 94°, pour les feuilles placées dans le ballon, soit dix minutes au plus, ne permet pas d'attribuer à ce phénomène une influence appréciable sur la production de l'acide carbonique, balayé à mesure par le courant d'hydrogène.

Au contraire, l'influence bien marquée de l'élévation de température, même au-dessus de 94°, sur l'accélération de la décomposition, est tout à fait conforme à ce qui arrive dans les réactions éthérées. La réaction paraît d'ailleurs connexe avec la présence de l'eau, puisque le dégagement de l'acide carbonique cesse lorsque la plante est complètement sèche.

On voit par là que la dessiccation, même rapide, d'une plante en modifie la composition : certains principes immédiats sont détruits dans ces conditions, et leur poids est assurément beaucoup plus considérable que celui de l'acide carbonique, simple fraction résultant de leur dédoublement. C'est une condition dont il importe de tenir compte, lors des analyses de plantes, entreprises en vue de la Physiologie végétale, ou pour tout autre motif.

Une telle altération se manifeste ici par une production

d'acide carbonique, production indépendante de toute oxydation. En raison de la température peu élevée à laquelle elle a été accomplie au sein de l'hydrogène, on ne saurait penser à autre chose qu'à un *dédoublement*, accompli par fixation d'eau, et analogue à celui des éthers carboniques et composés congénères; conclusion à laquelle nous étions déjà arrivés par nos recherches précédentes sur les carbonates contenus dans les plantes.

Cet acide carbonique, conformément à la théorie des réactions éthérées, ne se dégage pas d'un seul coup, mais en suivant la marche progressive d'un dédoublement de plus en plus ralenti. L'élévation de la température l'active, comme on vient de le voir; puis il se ralentit de nouveau et finit par être sensiblement nul.

Insistons, en terminant, sur ce fait que la feuille a développé ici de l'acide carbonique par des réactions purement chimiques et sans absorber d'oxygène : ce sont des résultats qu'il convient de ne pas oublier dans les études de Physiologie, spécialement dans celles relatives à la respiration végétale.

DEUXIÈME SÉRIE. — *Feuilles chauffées dans un courant d'air.*

Après avoir étudié la formation de l'acide carbonique par dédoublement, sous les seules influences de la chaleur et de l'eau, nous avons examiné les résultats obtenus lorsque l'on réunit à ces influences celles de l'oxygène; l'action propre de l'oxygène pouvant être ainsi constatée par comparaison.

Les dispositions adoptées étaient exactement les mêmes; à cela près que les expériences ont été exécutées dans un

courant d'air sec et privé d'acide carbonique, courant d'air poursuivi avec la même lenteur que plus haut (un litre ou deux par heure). On opérait à 110°, au bain d'huile. On donnera seulement la composition des feuilles, rapportée aux poids mis en expérience, sans reproduire les détails de la dessiccation et de l'analyse élémentaire, exécutées sur des échantillons similaires.

I. — *Blé*, 15 mai 1893 (1).

25 grammes de feuilles; pesant, à l'état sec, 5gr,65; renfermant : eau 19gr,35 et C = 2gr,4295.

Après	2h,30	à 98° (thermomètre intérieur du ballon).......	CO^2 = gr. 0,0402	0gr,0854 (0,0402 + 0,0197 + 0,0255)
Puis	3 h.	(100-110°)...............	0,0197	
Puis	5 h.	à 110°..................	0,0255	
Puis	2 h.	»	0,0057	
Puis	3h,30	»	0,0000	
Total.	16 h.		0,0911	

Le poids total de l'acide carbonique s'élève à 0gr,0911. Il représente 1,61 centième du poids de la matière sèche, renfermant 1 centième du poids de son carbone.

Ces nombres sont plus que doubles de ceux qui ont été observés avec les mêmes feuilles dans un courant d'hydrogène : ce qui montre l'influence propre de l'oxygène sur la réaction.

Le dégagement de l'acide carbonique a eu lieu également d'une manière progressive. L'excès, dans sa formation en présence de l'oxygène, se manifeste dès le début de l'expérience, et le phénomène se décompose pareillement en deux phases, dont la première correspond au dégagement de la majeure partie de l'eau.

On peut préciser davantage, en traçant les courbes du

dégagement gazeux en fonction du temps, pour les mêmes températures. On obtient ainsi (1) :

		Dans l'hydrogène.	Dans l'air.
		mgr.	mgr.
Après	1h,30..........	12,8	(33)
	5h,30..........	(33,0)	59,9
	12h,30..........	55,0	91,1
	16 h............	57,4	91,1

Au début de la première phase, la température intérieure du ballon demeurant voisine de 100°, on a trouvé que la production de l'acide carbonique, pour un même poids de matière, était à peu près trois fois aussi rapide en présence de l'air qu'en présence de l'hydrogène.

L'élimination progressive de l'eau ayant permis de porter ensuite la température intérieure de 100 à 110°, la production de l'acide carbonique s'est accélérée dans l'air, aussi bien que dans l'hydrogène. Mais, durant cette nouvelle période, le poids de l'acide carbonique formé dans l'air par 1 gramme de matière sèche, comparé à celui qui se forme dans un temps donné dans l'hydrogène, ne surpasse plus ce dernier que suivant une proportion inférieure à celle du début.

Enfin le départ des dernières traces d'eau ne répond, dans un cas comme dans l'autre, qu'à un poids minime d'acide carbonique, la formation de ce dernier en étant corrélative.

En résumé, la présence de l'oxygène accroît continuellement la dose de l'acide carbonique : ce qui atteste un phénomène d'oxydation, accompli d'ailleurs et surtout en présence de l'eau.

(1) Les chiffres calculés sont indiqués entre parenthèses; les autres résultent d'observations directes.

II. — *Sedum maximum*, 8 juin 1893 (5).

Feuilles humides, $24^{gr},7$; sèches, $2^{gr},12$; renfermant $C = 0^{gr},943$.

On a chauffé la matière dans un courant d'air pur.

		gr.
Après $2^h,30$ vers 100° (température intérieure du ballon)	$CO^2 =$	0,0112
Puis 3 h. vers 100-110°		0,0054
		0,0166
Eau recueillie après $2^h,30$..............		9,2
» puis 3 heures		13,2
		22,4
La perte à l'étuve a été trouvée.........		22,58

Ce qui concorde avec la valeur précédente.

Le poids de l'acide carbonique dégagé représente les 0,78 centièmes de la matière sèche et il contient les 0,47 centièmes de son carbone.

Ces doses l'emportent de plus de moitié sur les quantités obtenues avec la même plante dans l'hydrogène : soit 0,44 du poids de la matière sèche et 0,29 du poids de son carbone (p. 317).

III. — *Corylus avellana*, 29 mai 1893 (6).

Feuilles humides, $10^{gr},35$; sèches, $4^{gr},22$; renfermant $C = 1^{gr},08$.

On a chauffé la matière dans un courant d'air pur.

			gr.
Après	4 heures	vers 100° (température intérieure du ballon).	0,0251
Puis	4 »	vers 100-110°	0,0139
Puis	$2^h,30$	»	0,0067
Total.	$10^h,30$		0,0457

Le poids de l'acide carbonique représente les 1,08 centièmes du poids de la matière sèche et il contient les 0,62 centièmes de son carbone.

Ces doses l'emportent de près de moitié sur celles obtenues avec la même plante dans l'hydrogène : soit 0,71 du poids de la matière sèche et 0,42 de son carbone.

On arrive toujours aux mêmes conclusions générales qu'avec le blé.

Le volume de l'acide carbonique formé en présence de l'air représente cinq à dix fois le volume des feuilles sèches, et deux fois celui des feuilles humides, dans le cas du blé et du *Corylus*. Cet acide carbonique résulte à la fois d'un dédoublement progressif, accompli même dans l'hydrogène, et d'une oxydation réalisée dans l'air et dont les effets s'ajoutent à ceux de la réaction précédente; l'une et l'autre étant déterminées, ou tout au moins facilitées, par la présence de l'eau.

Les phénomènes d'oxydation produisent à cet égard des effets égaux environ à ceux du dédoublement simultané avec les feuilles de blé ; la proportion entre les deux actions est presque la même avec les feuilles du *Sedum*. Enfin, avec le *Corylus*, la dose relative d'acide carbonique, produite par oxydation, est un peu moindre, soit la moitié à peu près de la dose produite par dédoublement.

Ces résultats donnent quelque idée générale de la nature des principes immédiats, dont la destruction engendre l'acide carbonique. Mais, pour pénétrer davantage dans la connaissance des phénomènes, il importe d'examiner de plus près la corrélation entre le dégagement de l'acide carbonique et la présence de l'eau dans la plante; il importe surtout de déterminer les doses d'oxygène absorbées et leur rapport avec celles de l'acide carbonique produit, tant par dédoublement que par oxydation.

Nous allons examiner ces questions.

Soit d'abord le rôle de l'eau. On peut se demander si l'arrêt observé dans le dégagement de l'acide carbonique, au cours des expériences précédentes, est dû à l'élimination de l'eau, ou bien à la destruction de certains principes susceptibles de fournir le gaz.

Pour répondre, nous avons fait les expériences que voici.

TROISIÈME SÉRIE. — *Feuilles immergées dans l'eau.*

Après avoir disposé les feuilles dans le petit ballon, on remplit celui-ci d'eau jusqu'à la naissance du col et on le fait traverser par un courant lent d'air, exempt d'acide carbonique et barbotant au fond du liquide. Cependant ce dernier est chauffé à feu nu, avec précaution, sur une toile métallique, et il est porté, aussi rapidement que possible, vers 70°. Il est maintenu pendant deux heures à cette température, puis on le porte vers 90°. On évite d'atteindre 100° et de produire l'ébullition, afin de ne pas réduire les feuilles en bouillie et de ne pas réaliser une distillation d'eau trop abondante. L'eau qui distille cependant est condensée par refroidissement, dans un premier ballon; mais il est inutile de la peser. Au contraire, on pèse, comme ci-dessus, l'acide carbonique dégagé, après l'avoir desséché. C'est ainsi que nous avons opéré, toujours avec les trois espèces de plantes employées dans les essais précédents.

I. — *Blé*, 22 mai 1893 (7).

Feuilles humides, 30 grammes; représentant à l'état sec $6^{gr},48$ et renfermant : $C = 2^{gr},7864$.

On les a chauffées, en faisant passer dans l'eau du ballon un courant lent d'air purifié :

				gr.
Après 2 heures de chauffe à	70°	(température intérieure).	CO^2 =	0,0194
Puis 3	»	90°	»	0,0135
Puis 2	»	90°	»	0,0035
Total. 7 heures.				0,0364

La dose d'acide carbonique recueillie dans ces conditions s'élève à 0,56 centièmes du poids de la matière sèche et elle contient les 0,36 du poids de son carbone.

Dans l'hydrogène, on avait obtenu pendant la première période du chauffage jusqu'à 100°, c'est-à-dire dans des conditions comparables aux précédentes : $0^{gr},0219$ d'acide carbonique, pour $7^{gr},1$ de matière sèche, soit 0,31 du poids de la matière sèche, contenant 0,20 du poids de son carbone. Ces chiffres ne dépassent pas beaucoup la moitié des précédents; les influences simultanées de l'air et de l'eau sont donc manifestes.

Au contraire, en présence de l'air, on a obtenu, pendant la période où la température est restée inférieure à 100° : $0^{gr},0402$ d'acide carbonique pur, $5^{gr},68$ de matière sèche : soit 0,71 centièmes du poids de la matière sèche ; cet acide carbonique contenant les 0,45 centièmes du poids de son carbone.

Les feuilles humides entourées d'air se sont donc oxydées plus rapidement que les mêmes feuilles immergées dans l'eau. Cette différence peut être expliquée si l'on remarque que les feuilles humides entourées d'air ou d'eau subissent d'une façon analogue les influences chimiques de l'eau, mais non celles de l'air. En effet, le contact de l'oxygène avec la surface des feuilles humides plongées dans l'air est bien plus complet, et surtout son renouvellement est plus facile, que dans le cas où les feuilles sont immergées au sein de l'eau.

Dans ce dernier cas, une fois que l'oxygène contenu dans l'eau a été absorbé au contact des feuilles, un certain temps est nécessaire pour qu'une nouvelle dose, empruntée à l'oxygène de l'air, se dissolve dans l'eau et parvienne au contact des feuilles, condition nécessaire pour en renouveler l'action.

De là une circonstance spéciale, fort marquée dans les observations : c'est que le dégagement de l'acide carbonique avec les feuilles immergées semble se prolonger indéfiniment.

II. — *Sedum maximum*, juin 1893 (8).

Feuilles humides, 25 grammes; sèches, 2gr,14; renfermant C = 0gr,952.

On chauffe le ballon rempli d'eau à 100°, en y faisant passer un courant lent d'air purifié.

			gr.
D'abord	4 heures de chauffe. La température de 100° a été atteinte au bout de 20 minutes. On a fait passer en tout 4 litres d'air dans le ballon et l'on a obtenu :	CO^2..	0,0154
Puis	3 heures (3 litres d'air) »	» ..	0,0103
Puis	3 » (2 » ½ d'air) »	» ..	0,0026
Puis	3 » (3 » ½ d'air) »	» ..	0,0036
Total.	13 heures.		0,0319

L'acide carbonique total ainsi obtenu s'élève à 1,5 pour 100 du poids de la matière sèche et il renferme 0,91 pour 100 de son carbone.

Ces nombres surpassent ceux qui ont été obtenus dans l'hydrogène, même dans l'expérience totale faite à 110°; soit 0,44 centièmes d'acide carbonique et 0,29 centièmes du carbone. Ils l'emportent également sur les poids obtenus avec l'air, soit 0,78 centièmes d'acide carbonique et 0,47 du carbone : ce qui montre que l'influence exercée par l'eau

sur le *Sedum* a été beaucoup plus active que sur le blé. Le phénomène d'ailleurs ne tendait point, même après treize heures, vers une limite; pas plus que dans l'expérience faite avec le blé.

III. — *Corylus avellana*, 29 mai 1894 (9).

Feuilles humides, 10gr,5; sèches, 4gr,28. Elles contiennent C = 2gr,0006.

On chauffe le ballon plein d'eau à 100°, en y faisant passer un courant d'air lent.

On obtient :

		gr.
Après	5 heures (2 litres d'air) CO^2...	0,0183
Puis	5 » (2 » ½ d'air) »	0,0062
Puis	5 » (2 » ½ d'air) »	0,0006
Total.	15 heures.	0,0251

On voit que l'acide carbonique obtenu dans le même temps a décru rapidement. Le poids total de l'acide carbonique formé représentait les 0,58 centièmes du poids de la matière sèche ; il renfermait les 0,33 du poids du carbone.

Les résultats ne sont pas comparables avec ceux qui ont été observés dans l'hydrogène ; la matière ayant été portée, lors de cette dernière expérience, tout d'abord au-dessus de 100°.

Les feuilles étant simplement chauffées à nu dans un courant d'air, on avait obtenu, après 4 heures à 100° : 0,59 centièmes du poids de la matière en acide carbonique, renfermant 0,34 centièmes du carbone de la matière. Or ces poids, observés au sein de l'air, sont supérieurs d'un tiers à ceux qui ont été observés avec la plante immergée au bout d'un temps à peu près équivalent, c'est-à-dire cinq heures dans l'essai ci-dessus : soit 0,38 centièmes d'acide carbonique,

renfermant les 0,215 centièmes du poids du carbone : ce qui s'explique par les observations présentées page 328.

En somme, la signification générale des résultats demeure la même pour les trois plantes chauffées au sein de l'eau, en présence de l'air, sauf certaines diversités de détail, dues sans doute à la diversité de leur constitution.

QUATRIÈME SÉRIE. — *Feuilles humides dans un ballon plein d'oxygène.*

Jusqu'ici nous nous sommes bornés à étudier la formation de l'acide carbonique. Dans cette nouvelle série nous avons eu pour but d'examiner en même temps l'absorption de l'oxygène. Cette fois le contact immédiat entre les feuilles et le gaz est assuré et l'on mesure l'oxygène absorbé, aussi bien que l'acide carbonique produit.

Voici comment on opère : 1° On prend un matras à long col, on étrangle le col, en laissant cependant un passage assez large pour l'introduction des feuilles et du gaz.

2° On jauge le matras, en le pesant plein d'eau, à une température déterminée. Cela fait, on le vide, on le sèche, on le pèse de nouveau. On connaît ainsi le volume intérieur, y compris la partie ouverte située au-dessus de l'étranglement.

3° On introduit rapidement les feuilles, et on pèse le vase de nouveau : la différence donne le poids des feuilles humides, le poids sec étant connu d'ailleurs par une expérience comparative de dessiccation, exécutée sur le même lot.

4° Les feuilles introduites et le canal d'entrée soigneusement nettoyé, on remplit le ballon rapidement, en déplaçant l'air intérieur à l'aide d'un courant d'oxygène pur. Le ballon est plongé pendant ce temps dans un vase plein d'eau, ce qui

l'amène à une température exactement connue. On mesure la pression barométrique.

5° Cela fait, on ferme rapidement le ballon à la lampe, en détachant la partie ouverte du col ; on a soin de terminer la partie fermée par une pointe très fine.

6° Cependant on jauge la partie détachée, toujours par la pesée de l'eau nécessaire pour la remplir ; et le volume ainsi évalué, retranché du volume total, donne le volume de l'oxygène qui remplirait le ballon, s'il ne contenait pas de feuilles. Il le donne très approximativement, pourvu que la clôture à la lampe de la partie étranglée ait été faite assez rapidement pour ne pas échauffer la grosse tubulure, et de façon à ne pas diminuer sensiblement la capacité intérieure : ce qu'il est facile de réaliser à $0^{cc},1$ près, et même avec une approximation plus grande, en opérant avec précaution. Soit, par exemple, un matras jaugeant en tout 162 centimètres cubes dans son état initial après étranglement, mais sans clore la partie étranglée ; nous avons trouvé ensuite que la capacité de la partie ouverte du col, qui a été détachée ultérieurement, s'élevait à $6^{cc},9$; dès lors le volume intérieur du ballon scellé sera évalué à $155^{cc},1$.

7° Mais le volume de l'oxygène introduit est moindre, à cause de l'espace occupé par les feuilles. Dans l'expérience dont nous rapportons ici les nombres, le poids des feuilles humides s'élevait à $11^{gr},60$, représentant $9^{gr}10$ d'eau et $2^{gr},60$ de matière sèche. On peut admettre, sans erreur sensible, que cette eau possède sa densité normale et occupe $9^{cc},1$. Quant à la matière sèche, sa densité n'a pas été déterminée; mais, d'après les données connues relatives à la cellulose, on peut admettre que cette densité est voisine de 1,4 : ce qui ferait $1^{cc},8$ pour la matière sèche ; soit en tout $10^{cc},9$ pour les feuilles dans leur état présent. On aurait même pu, sans

erreur bien sensible, admettre $11^{cc},6$, c'est-à-dire une densité voisine de l'unité pour les feuilles humides ; il n'en résulterait pas d'erreur appréciable dans les analyses qui suivent, lesquelles reposent surtout sur des rapports de volume, plutôt que sur les volumes absolus. Le volume définitif de l'oxygène introduit sera donc calculé égal à $155^{cc},1 - 10,9 = 144^{cc},2$.

Ce volume se rapporte à un gaz saturé d'humidité, pris d'ailleurs à une température bien connue, dans les conditions du remplissage, et à une pression également connue, d'après la lecture du baromètre : soit pour le gaz précédent $t = 18°,6$ et $h = 0^{m},750$ (le mercure étant à 19°). Le volume réduit du gaz sera dès lors $130^{cc},1$ et son poids égal à $0^{gr},1859$.

Rappelons que les feuilles mises en expérience contiennent en eau : $9^{gr},10$; en matière sèche, $2^{gr},50$, c'est-à-dire carbone $= 1^{gr},0750$, d'après une analyse qui sera rappelée plus bas. Tel est l'état initial du système.

8° On saisit alors le matras, on le retire de l'eau où il était plongé, on l'enveloppe avec un linge et on le leste avec une couronne de plomb ; puis on l'immerge *complètement* dans un bain-marie rempli à l'avance d'eau chaude. On porte rapidement celle-ci à l'ébullition et on l'y maintient pendant deux heures, en remplaçant, à mesure, l'eau qui s'évapore, au moyen d'eau également bouillante.

9° Au bout de ce temps, on enlève le matras avec son enveloppe ; on le laisse refroidir jusqu'à ce qu'il ait repris la température ambiante. On détache l'enveloppe, on essuie le matras et on l'immerge dans une grande cuve à mercure, la pointe tenue en bas. On l'y agite pendant quelque temps, afin qu'il prenne bien la température du mercure, température qui ne doit pas différer sensiblement de celle de l'air ambiant et que l'on mesure d'ailleurs exactement. On maintient la pointe enfoncée sous le mercure à une certaine profondeur, et, à

l'aide d'une pince à mors, on casse seulement la fine pointe, en évitant de rompre la partie élargie. Le mercure rentre aussitôt et il s'élève d'ordinaire dans le col jusqu'à une certaine hauteur, en raison de la diminution de volume due à l'absorption d'une partie de l'oxygène, non compensée par l'acide carbonique produit.

10° On fixe le matras, ou plutôt son col, à l'aide d'une pince et d'un support en fer, et on le soulève avec précaution, jusqu'à ce que le mercure de la cuve affleure la partie étranglée, tout près de la fine pointe rompue. On laisse reposer le tout pendant un moment, en se tenant à distance, pour que les gaz prennent la température de l'air. On mesure alors exactement la hauteur du mercure soulevé dans le col, au-dessus de la surface du niveau du mercure dans la cuve : soit $6^{mm},6$ dans un essai, et on mesure également la température de l'air et la pression barométrique, au même moment : soit $18°,5$ et $0^{m},7505$.

Mais le volume intérieur a été diminué, en raison de l'ascension du mercure dans le col à une hauteur de $6^{mm},6$. Cette diminution doit être mesurée à l'aide d'un trait marqué sur le col et en jaugeant à la fin de l'expérience, par une pesée de mercure, l'espace renfermé entre le trait et la pointe brisée. A cet effet, on obture la pointe à l'aide d'un peu de cire ; on soulève le tout, on enlève la cire et on laisse écouler dans une petite capsule tarée le mercure qui a pénétré à l'intérieur. Le poids de ce mercure indique la diminution de volume. Si l'on a soin, *aussitôt* après son écoulement, de reboucher l'ouverture et de reporter le matras sur la cuve à mercure, on peut procéder à l'analyse des gaz intérieurs, sauf à tenir compte, bien entendu, du petit volume d'air introduit à la place du mercure : soit, dans le cas que nous prenons comme exemple, $0^{cc},8$. Le volume du gaz final

sera donc égal à $144^{cc},2 - 0^{cc},8 = 143^{cc},4$, à la température de $18^\circ,5$ et sous la pression $0,7505 - 0,0066 = 0^{cc},7439$ (le mercure du baromètre étant à 19°) ; le gaz est saturé d'humidité. La diminution réelle du volume gazeux, rapportée aux conditions initiales, peut être déduite de ces données ; elle s'élèvera à $2^{cc},07$ (c'est-à-dire $1^{cc},7$ gaz réduits). Elle représente l'excès du volume de l'oxygène absorbé sur le volume des gaz produits, lesquels consistent uniquement en acide carbonique, comme nous l'avons vérifié. En tout cas, le volume du gaz qui subsiste après échauffement, étant réduit à zéro, à $0^{mm},760$ et à l'état sec, sera $128^{cc},4$.

La marche suivie pour la mesure de la contraction du gaz après la réaction aurait pu être un peu simplifiée : soit en ramenant le volume intérieur à son état initial, opération qui aurait exigé l'adaptation d'un tube supplémentaire à l'extrémité de la pointe du ballon, afin de permettre de soulever celui-ci au-dessus du niveau du mercure dans la cuve ; soit en enfonçant au contraire le col du ballon dans la cuve, jusqu'à ce que le niveau du mercure fût le même au dehors et au dedans, sauf à mesurer ensuite le volume du mercure rentré dans le col, en opérant comme plus haut. Divers incidents, qu'il est inutile de rapporter ici, nous ont empêchés de faire ces simplifications.

11° Quoi qu'il en soit, la mesure du volume initial et celle du volume final étant ainsi exécutées, on procède à l'analyse des gaz.

Il s'agit de déterminer la quantité d'acide carbonique contenue dans le matras. Celui-ci étant placé sur la cuve à mercure, on écrase l'extrémité inférieure du col, à l'aide d'une pince à mors, afin de permettre de transvaser facilement le gaz qu'il renferme, dans une grande éprouvette. On retourne le matras sous celle-ci, et, sans avoir besoin de

mesurer le volume total, — ce qui offrirait quelques difficultés, à cause de la présence des feuilles, — on prélève une fraction convenable du gaz que l'éprouvette renferme. On mesure cette fraction très exactement ; on y introduit un fragment de potasse et un peu d'eau, afin d'absorber l'acide carbonique, l'eau étant en excès suffisant pour que le gaz reste saturé de la vapeur au même degré sensiblement qu'avec l'eau pure. Cette mesure a fourni 5 divisions d'acide carbonique humide sur 121 divisions du tube gradué ; soit 4,1 centièmes du volume.

Le gaz restant doit être formé en majeure partie par de l'oxygène : ce que l'on vérifie avec soin, par l'addition d'une solution concentrée d'acide pyrogallique. Mais cette dernière vérification, destinée à démontrer la présence d'un excès d'oxygène, ne joue aucun rôle dans les mesures. Elle ne fournit pas d'ailleurs de données rigoureuses, attendu que les conditions de remplissage rapide du ballon, par la méthode de déplacement, ne permettent pas de garantir l'élimination complète de l'azote de l'air; mais un faible résidu de ce dernier est sans importance.

Le rapport entre l'oxygène et l'acide carbonique dans le mélange final étant ainsi connu dans le gaz humide, et étant nécessairement le même pour le gaz sec, on calcule le volume de l'acide carbonique contenu dans le gaz final : soit $5^{cc},3$ (gaz sec, réduit à 0° et $0^{mm},760$), c'est-à-dire en poids, $10^{mgr},49$. Le volume de l'oxygène absorbé est égal à la somme de la diminution initiale ($1^{cc},7$) et du volume de l'acide carbonique ($5^{cc},3$) : soit 7 centimètres cubes (gaz réduit), c'est-à-dire en poids, $10^{mgr},01$.

On déduit, de ces données :

1° Le rapport entre le volume de l'oxygène absorbé et celui de l'acide carbonique produit ;

2° L'excès d'oxygène absorbé sur l'oxygène qui a concouru à former l'acide carbonique;

3° Enfin le rapport entre le poids de l'acide carbonique et celui du carbone de feuilles mises en expérience.

Dans ce qui suit, nous donnerons seulement les résultats finaux, sans reproduire tous les détails numériques, détails superflus après les renseignements qui précèdent.

I. — *Blé*, 25 mai 1893 (10).

Feuilles humides, $11^{gr},6$; sèches, $2^{gr},50$; renfermant $C = 1^{gr},075$.

	c.c.	c.c.
Volume initial de l'oxygène (réduit)........	130,1	1,7
Volume final de l'oxygène (réduit).........	128,4	
Volume de l'acide carbonique (réduit)......	»	5,3
Volume de l'oxygène absorbé (réduit).....	»	7,0

Le rapport en volume de l'oxygène absorbé à l'acide carbonique formé est égal à $\frac{7,0}{5,3} = 1,32$; c'est-à-dire qu'un quart de l'oxygène est demeuré fixé sur la matière, en outre de celui qui a concouru à former l'acide carbonique. Ces rapports sont essentiels à noter, comme termes de comparaison pour la respiration végétale.

On tire des nombres ci-dessus :

	mgr
Poids de l'oxygène absorbé................................	10,01
Poids de l'acide carbonique formé.......................	10,49
Poids du carbone contenu dans l'acide carbonique.......	2,86
Poids de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique......	7,63
Excès de l'oxygène absorbé sur ce dernier..............	2,38

On en déduit que la matière sèche a absorbé les 0,40 centièmes de son poids d'oxygène, en formant une dose carbonique qui contient les 0,27 centièmes du poids du carbone initial.

Nous reviendrons tout à l'heure sur les conséquences que l'on peut tirer de ces données. Mais exposons d'abord les expériences relatives à l'absorption de l'oxygène par les feuilles du *Sedum* et du *Corylus*.

II. — *Sedum maximum*, juin 1893 (11).

Feuilles humides 42gr,0; sèches 3gr,6; renfermant C = 1gr,601.

	c.c.	c.c.
Volume initial de l'oxygène réduit.........	112,4	0,0
Volume final..............................	112,4	
Volume d'acide carbonique (réduit)........	»	9,2
Volume de l'oxygène absorbé (réduit)......	»	9,2

Le rapport de l'oxygène absorbé à l'acide carbonique formé est égal à 1 ; tout l'oxygène fixé par les principes oxydables des feuilles ayant passé à l'état d'acide carbonique.

On tire de ces nombres :

	mgr.
Poids de l'oxygène absorbé..............................	13,2
Poids de l'acide carbonique formé........................	18,2
Poids du carbone contenu dans l'acide carbonique..	4,9
Poids de l'oxygène contenu dans l'acide carbonique......	13,3
Excès de l'oxygène absorbé sur ce dernier...............	nul

On en déduit que la matière sèche a absorbé les 0,37 centièmes de son poids d'oxygène, en fournissant une dose d'acide carbonique qui contient les 0,30 centièmes du poids du carbone initial.

Comparons ces résultats avec ceux des essais faits sur la même plante, en tenant compte seulement de l'acide carbonique émis à une température qui ne dépasse pas 100°.

Dans l'expérience (2), exécutée au sein de l'hydrogène, après quatre heures à 100°, l'acide carbonique émis contenait les 0,20 centièmes du poids du carbone de la matière.

Dans l'expérience (5), exécutée dans un courant d'air, au

bout de deux heures et demie à 100°, l'air carbonique émis contenait les 0,32 centièmes du carbone de la matière.

Dans l'expérience (8) exécutée avec l'air et des feuilles immergées dans l'eau, au bout de treize heures de chauffe à 100°, l'acide carbonique contenait les 0,91 centièmes du poids du carbone.

Ici encore le carbone de l'acide carbonique formé en présence de l'oxygène pur est presque double du chiffre obtenu dans l'hydrogène et il est voisin du résultat obtenu dans un courant d'air; résultats semblables à ceux qui ont été observés avec le blé. Mais les feuilles immergées ont fourni dans un courant d'air une dose beaucoup plus forte d'acide carbonique, en raison de quelque circonstance inexpliquée; nous donnons d'ailleurs ce résultat, afin de ne supprimer aucun fait d'observation.

III. — *Corylus avellana*, mai 1893 (12 à 16).

Cinq expériences ont été exécutées à 100°; chacune a duré deux heures. En voici le tableau.

	(12).	(13).	(14).	(15).	(16).
Feuilles humides	11gr,2	15gr,2	8gr,55	9gr,20	10gr,05
Feuilles sèches	4gr,56	6gr,2	3gr,52	3gr,54	4gr,08
Carbone des feuilles	2gr,130	2gr,8966	1gr,6445	1gr,6538	1gr,9061
Volume initial (réduit) de l'oxygène	91cc,3	140cc,0	71cc,2	84cc,6	63cc,5
Volume final du gaz réduit	80cc,0	116cc,6	50cc,25	70cc,6	43cc,5
(différence)	11cc,3	23cc,4	21cc,05	14cc,0	19cc,9
Volume de l'acide carbonique	18cc,1	25cc,9	12cc,35	12cc,55	13cc,5
Volume total de l'oxygène absorbé	29cc,4	49cc,3	33cc,4	26cc,55	33cc,4
Rapport en vol. de l'oxygène absorbé à l'acide carbonique $\frac{O}{CO^2}$	$\frac{29^{cc},4}{18^{cc},1} = 1,62$	$\frac{49^{cc},3}{25^{cc},9} = 1,90$	$\frac{33^{cc},4}{12^{cc},35} = 2,71$	$\frac{26^{cc},55}{12^{cc},55} = 2,12$	$\frac{33^{cc},4}{13^{cc},5} = 2,4$
Excès de l'oxygène absorbé sans dégagement d'acide carbonique correspondant	0cc,62	0cc,90	1cc,71	1cc,12	1cc,49

On tire de ces nombres

	(12).	(13).	(14).	(15).	(16).
	mgr.	mgr.	mgr.	mgr.	mgr.
Poids de l'oxygène absorbé.......	42,0	70,6	47,7	37,9	47,7
Poids de CO^2 formé...............	35,8	51,1	24,3	24,7	26,5
Poids du carbone de CO^2..........	9,8	13,9	6,6	6,7	7,2
Poids de O de CO^2................	26,0	37,2	17,7	18,0	19,4
Poids de l'excès d'oxygène absorbé.	16,0	33,4	30,0	19,9	28,4

On déduit encore de ces expériences les relations pondérales suivantes, en centièmes :

	(12).	(13).	(14).	(15).	(16).
Rapport du poids de l'acide carbonique au poids de la matière sèche.............	0,77	0,82	0,69	0,69	0,64
Rapport du carbone de l'acide carbonique à celui de la matière sèche................	0,46	0,48	0,40	0,41	0,38
Rapport de l'oxygène total absorbé au poids de la matière sèche......................	0,89	1,14	1,35	1,07	1,17
Rapport de l'oxygène excédant à celui de l'acide carbonique.	0,33	0,54	0,85	0,57	0,70

On voit que le poids de l'acide carbonique fourni par un poids donné de matière, soit 100 grammes, n'a varié que dans des limites peu étendues, telles que 0,82 à 0,64 centièmes ; les conditions étant d'ailleurs sensiblement les mêmes. La proportion du carbone dégagé sous cette forme a été en moyenne de 0,43 centièmes. L'oxygène absorbé a varié au contraire dans des proportions bien plus étendues, de moitié au moins.

Il en résulte que l'oxygène absorbé a surpassé constamment celui de l'acide carbonique et s'est élevé au double et presque au triple, dans l'une des expériences. Ces variations singulières attestent l'existence de matières très oxydables dans les feuilles ; matières dont le degré d'oxydation varie probablement suivant des circonstances minimes en apparence, et qui dépendent du mode de l'attaque initiale. Une

portion de ces réactions ne paraît pas d'ailleurs corrélative de celles qui produisent l'acide carbonique.

Ces variations, et plus généralement les diversités des conditions de durée et de température, dans lesquelles les essais ont lieu, rendent fort délicates les comparaisons entre les résultats obtenus, soit avec une même plante, soit avec des plantes différentes, pour nos différentes séries. Cependant, en se limitant aux mesures faites à 100° et, plus strictement encore, aux chiffres obtenus au bout de deux heures, chiffres faciles à obtenir en traçant les courbes des expériences, on peut espérer obtenir des résultats comparables. Nous écarterons les données obtenues avec les feuilles immergées, les surfaces d'absorption étant placées alors dans des conditions trop différentes.

Voici les nombres ainsi obtenus : après deux heures à 100°, on a trouvé pour les poids d'acide carbonique dégagés par 1 gramme de matière sèche :

	Dans l'hydrogène.	Dans l'oxygène.
	mgr.	mgr.
Avec le blé.........	2,2	4,1
Avec le *Sedum*.....	1,8	5,0
Avec le *Corylus*....	3,3	6,4 à 8,2. En moy. 7,1

Les nombres obtenus en présence de l'oxygène pur sont bien supérieurs aux nombres observés en présence de l'hydrogène.

Mais la comparaison devient plus intéressante si on la fait porter sur l'oxygène absorbé. En effet, s'il était permis d'admettre que les poids d'acide carbonique formés dans l'hydrogène auraient également pris naissance dans l'oxygène, par les mêmes réactions exercées d'une façon indépendante, il en résulterait d'abord les poids d'acide carbonique formés sous une influence purement oxydante, dans

les mêmes conditions définies plus haut, soit pour 1 gramme de matière sèche :

	mgr. mgr. mgr.
Avec le blé....	4,1 — 2,2 = 1,9
Avec le *Sedum*................	5,0 — 1,8 = 3,2
Avec le *Corylus*...............	7,1 — 3,3 = 3,8

et il resterait un excès d'oxygène absorbé par les principes immédiats de la plante, indépendamment de celui qui est entré dans la composition de l'acide carbonique ; excès tel que

	mgr.
Pour le blé................	2,2
Pour le *Sedum*.............	0,0
Pour le *Corylus*...........	3,3 à 8,5. En moyenne : 6,0.

On remarquera que la feuille du *Corylus avellana*, la moins riche en eau des trois espèces envisagées à l'état vivant, est en même temps celle dont les principes immédiats sont les plus oxydables ; tandis que les feuilles du *Sedum*, où l'eau abonde le plus, sont les moins oxydables : opposition qui se retrouve dans les phénomènes physiologiques.

Ces doses d'oxygène deviendraient bien plus considérables si nous envisagions la totalité de l'acide carbonique susceptible d'être dégagé au sein de l'hydrogène, au bout d'un temps plus ou moins long : notre calcul fournit donc, pour l'oxygène absorbé sans compensation, des nombres minimum.

Sans doute, il n'est pas possible d'isoler aussi rigoureusement ces divers effets. Cependant les chiffres précédents donnent au moins une idée de leur rôle respectif dans les métamorphoses purement chimiques de la feuille, et il est indispensable d'en tenir compte pour l'étude des réactions chimico-biologiques, où l'on a coutume d'établir des calculs et des comparaisons semblables : telles, par exemple, que

celles que l'on attribue à la respiration des végétaux vivants. L'absorption de l'oxygène et la production de l'acide carbonique ne présentent pas, chez ces êtres, la corrélation nécessaire qui existe dans les animaux supérieurs, où la nutrition et la respiration constituent un cycle dans lequel, à l'état normal, l'être reprend un état final sensiblement identique à son état initial. Il en est tout autrement dans les végétaux, tant en raison de la fonction chlorophyllienne, de signe contraire à la respiration, que de ce fait que les produits de réduction et d'oxydation peuvent s'accumuler, indépendamment de l'acide carbonique exhalé.

SECOND GROUPE

EXPÉRIENCES FAITES A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE, AVEC LE CONCOURS DES ACTIONS BIOLOGIQUES.

Dans les expériences qui précèdent, nous avons cherché à définir certaines réactions purement chimiques, développées par dédoublement, hydratation et oxydation, aux dépens des feuilles des végétaux ; la température de 100 à 110°, mise en jeu pour ces études, écartait toute influence biologique.

Nous allons maintenant exposer des essais faits à la température ordinaire, avec le concours de ces mêmes influences. Ils comprennent deux séries, l'une effectuée avec l'aide d'une dessiccation progressive, l'autre sans enlever d'eau à la matière. La méthode employée pour ces études a été décrite dans un Chapitre précédent.

CINQUIÈME SÉRIE. — *Dessiccation progressive opérée à froid.*

Les feuilles sont placées dans une capsule à fond plat, sur un triangle disposé lui-même au-dessus d'une grande conserve contenant plusieurs kilogrammes d'acide sulfurique concentré. Le tout est déposé sur une glace dépolie épaisse, et on recouvre avec une grande cloche tubulée, jaugeant 4^{lit},5 et remplie d'air. On ajuste la cloche exactement sur la glace dépolie, à l'aide d'un corps gras, afin de prévenir les communications avec l'atmosphère. La tubulure de la cloche est garnie d'un bouchon, avec deux tubes de verre, destinés à produire une circulation d'air dans un moment voulu. C'est à l'aide de cet artifice que l'on réalise l'analyse de l'atmosphère intérieure (*Voir* plus haut).

Voici les résultats observés :

I. — *Blé*, 26 mai 1897 (17).

Feuilles humides, 10^{gr},0, représentant, à l'état sec, 2^{gr},26 et contenant C = 0^{gr},9718.

			gr.
Après 3 jours.	CO^2 extrait. 0,0688	Poids total, calculé au moment de l'opération....	0,109
		Poids restant après......	0,040
Après 5 jours à la suite	CO^2 extrait. 0,021	Poids total, calculé au moment de l'opération....	0,033
		Poids restant après.......	0,012

Il résulte de ces nombres que l'acide carbonique a diminué, pendant la seconde période, de 0^{gr},040 à 0^{gr},033.

Il semble donc que la fonction chlorophyllienne ait continué à s'exercer, faiblement d'ailleurs ; 0^{gr},007 d'acide carbonique ayant été absorbés, ou plutôt transformés.

Après 7 jours à la suite		gr.
(15 jours en tout)	CO^2 extrait.	0,0183
Poids total de cet acide, calculé au moment de l'extraction..		0,0292

Cette fois, au contraire, l'acide carbonique a crû d'une façon très marquée pendant la période envisagée ; soit $0^{gr},012$ à $0^{gr},029$: ce qui accuse une décomposition, comparable à ce que l'on est convenu d'appeler la ***respiration des végétaux***.

Mais, en poursuivant, nous avons constaté que cette production était arrêtée par le fait d'une dessiccation plus avancée, laquelle finit par suspendre ou anéantir toute action physiologique.

La quantité totale d'acide carbonique obtenue dans cette expérience a été trouvée : $0^{gr},119$. Soit 5,27 pour 100 du poids des feuilles sèches. Cet acide carbonique contenait 3,34 pour 100 du poids de leur carbone.

Ces nombres sont plus que triples de ceux qui ont été observés avec le blé chauffé à 100-110° dans un courant d'air : circonstance qui met en évidence les actions biologiques exercées aux dépens de la plante, pendant sa dessiccation.

On voit en même temps quel peut être l'ordre de grandeur des pertes de poids de la matière organique du foin pendant cette même dessiccation, toutes les fois qu'elle a lieu sans le concours de moisissures ou d'agents microbiens externes.



II. — *Corylus avellana*, mai 1893 (18).

s pesant : $12^{gr},3$; à l'état sec : $5^{gr},0$, contenant 36.

			gr.
5 jours après....	CO^2 = 0,0403 gr.	Poids total calculé au moment de l'opération..........	0,0636
		Poids restant après l'extraction....................	0,0232
6 jours à la suite.	CO^2 = 0,0233	Poids total calculé..........	0,0368
		Poids restant..............	0,0135
4 jours à la suite.	CO^2 = 0,0160	Poids total calculé..........	0,0250
		Poids restant..............	0,0073
7 jours à la suite.	CO^2 = 0,0063	Poids total calculé..........	0,0100
		Poids restant..............	0,0037
22 jours.			

D'après ces résultats, le dégagement de l'acide carbonique a continué entre le cinquième et le quinzième jour ; les excès respectifs, produits dans l'intervalle, étant du huitième au onzième jour : $0^{gr},0136$; du onzième au quinzième jour : $0^{gr},0115$.

Mais ce dégagement a cessé à partir de ce moment.

L'acide carbonique total s'est élevé à $0^{gr},0896$; soit 1,76 pour 100 du poids des feuilles sèches, et il contenait 1,3 pour 100 de leur carbone.

Le premier nombre l'emporte de 0,68 pour 100 sur le poids correspondant observé dans un courant d'air à 100-110° : ce qui représente les actions biologiques exercées pendant la dessiccation des feuilles de coudrier, à la température ordinaire.

III. — *Sedum maximum*, 19 juin 1893 (19).

Cette plante étant gorgée d'eau et douée d'une structure spéciale, sa dessiccation s'accomplit avec une lenteur excessive. Il en résulte que le dégagement de l'acide carbonique est fort irrégulier et réglé par des influences dont quelques-unes sont fort différentes de celles qui ont été obtenues dans les conditions précédentes, en raison de l'intervention des agents microbiens extérieurs. En effet, il a fallu trois mois

pour arriver à une dessiccation complète, et pendant ce temps, aux actions biologiques internes de la plante se sont ajoutées des influences externes, dues à l'intervention de Mucédinées, fort visibles d'ailleurs. Les effets observés ont répondu sensiblement à la marche des altérations progressives d'une plante semblable, morte, mais humide, exposée à l'air, dans les conditions naturelles.

Voici les résultats observés :

Poids des feuilles humides : $17^{gr},80$; sèches : $1^{gr},52$; renfermant C = $0^{gr},6724$.

			Poids total calculé au moment de chaque extraction.	Poids restant.
		gr.	gr.	gr.
Après	8 jours.....	CO^2 = 0,0354	0,0561	0,0207
Après	11 »	0,0545	0,0853	0,0318
Après	11 »	0,0366	0,0579	0,0213
Après	30 »	0,0894	0,1474	0,058
Après	12 »	0,0503	0,0796	0,0293
Après	10 »	0,0369	0,0584	0,0215
Après	13 »	0,0367	0,0581	0,0214
Après	11 »	0,0072	0,0114	0,0043
Après	23 »	0,0019	0,0030	0,0011
	127 jours.....	0,3489		
		11		
	Total..........	0,350		

D'après ces nombres, le dégagement de l'acide carbonique a cessé seulement après deux mois et demi, la dessiccation n'ayant été complète qu'au bout de ce temps.

Au début, la production de l'acide carbonique était en moyenne de 7 milligrammes par jour ; elle a descendu jusqu'à $1^{mgr},7$ (après deux mois), pour remonter à $2^{mgr},9$, puis diminuer de nouveau : variations corrélatives de l'action, variable elle-même, des moisissures.

Les phénomènes observés dans ces conditions sont fort différents des précédents. Le poids total de l'acide carbonique exhalé s'est élevé à 23 centièmes du poids de la matière, et la

proportion du carbone qu'il renfermait, à 14,1 du poids du carbone de celle-ci, d'après la pesée de la matière et son analyse élémentaire, avant et après l'expérience. Voici, en effet, les résultats de cette analyse :

	Produit initial.	Produit final.	Perte.
	gr.	gr.	gr.
C =	0,6724	0,4959	0,1765
H =	0,0819	0,0565	0,0254
Az =	0,0218	0,0207	0,0011
O =	0,6111	0,4257	0,1854
Cendres.........	0,1328	0,1404	0,0076
Poids total......	1,5200	1,1392	0,3808

La perte totale s'élève à 25,1 centièmes, soit $\frac{1}{4}$ du poids de la matière initiale.

Voici comment elle se compose :

Sur les 0^{gr},1765 de carbone perdu, on doit déduire d'abord 0^{gr},0955, un peu plus de moitié, éliminé à l'état d'acide carbonique, contenant 14,1 pour 100 du poids de carbone.

Reste près de moitié de la perte : soit 0^{gr},0810 ou 12,5 pour 100 du poids total de son carbone, éliminé sous forme de composés volatils indéterminés (absorbables par l'acide sulfurique du dessiccateur).

L'azote, circonstance remarquable, est demeuré invariable, dans les limites d'erreurs des expériences.

Il en est de même sensiblement des cendres : ce qui fournit un contrôle pour l'exactitude des résultats.

D'après les chiffres obtenus, les cendres auraient même paru gagner 0^{gr},0076 : soit un cinquantième de leur poids initial. Mais leur détermination ne comporte pas une semblable exactitude, surtout si l'on tient compte de l'incertitude inévitable sur l'identité de l'échantillon analysé, avec l'échantillon soumis à l'oxydation.

Le poids de l'oxygène perdu, divisé par 8, soit 0gr,232, fournit un nombre très voisin de celui de l'hydrogène perdu, soit 0gr,0254 : ce qui montre que le dernier élément a été éliminé principalement à l'état d'eau, ou de composés volatils équivalants à un hydrate de carbone, tel que l'acide acétique.

S'il s'était produit une dose notable d'alcool ou de carbures gazeux, la formation de ces corps aurait dû se traduire par la perte d'un excès correspondant d'hydrogène.

Ceci prouve que l'oxygène fixé sur le carbone dans la formation de l'acide carbonique, provenait à peu près en totalité de l'oxygène libre de l'air, à l'exclusion de l'oxygène combiné dans la plante : l'acide carbonique n'a donc pas été produit par des ferments anaérobies, contrairement à ce que l'on a supposé dans la fermentation alcoolique.

On observera encore que le rapport en volume de l'acide carbonique exhalé, comparé à l'oxygène fixé, a été sensiblement égal à l'unité : précisément comme dans les phénomènes respiratoires des animaux.

Mais si ce rapport est observé dans le cours d'une oxydation profonde provoquée par les Mucédinées, telle que celle de l'expérience présente, il n'en est plus de même au début d'une oxydation peu avancée, telle que celle qui a été observée à 110° dans un matras scellé : sans doute parce que cette dernière oxydation a porté d'abord et de préférence sur les principes facilement oxydables que renferme le végétal ; tandis qu'une oxydation plus avancée finit par s'exercer principalement sur les hydrates de carbone, qui en constituent la masse fondamentale.

C'est ce que confirme l'analyse élémentaire du produit initial et du produit final, sur lesquels a porté la présente expérience.

Rapportons, en effet, chacun d'eux à 100 parties (cendres déduites), on trouve :

	Produit initial.	Produit final.
C......................	48,5	49,6
H......................	5,9	5,7
Az.....................	1,6	2,1
O......................	44,0	42,6

A première vue, on s'aperçoit que la composition centésimale a à peine changé, sauf pour l'azote, dont la proportion relative s'est accrue du tiers. Si nous admettons que cet azote est susceptible de former avec une partie de l'hydrogène de l'ammoniaque éliminable, soit en nature, soit après hydratation, il restera 5,6 d'hydrogène dans le produit initial. Or, l'oxygène total de ce produit exigerait 5,5 d'hydrogène pour former de l'eau : c'est le même poids sensiblement. De même, dans le produit final, il restera, d'après un calcul pareil, 5,3 d'hydrogène, poids précisément égal à celui qui formerait de l'eau avec l'oxygène de la matière.

On peut représenter ces nombres par les relations empiriques que voici. Après élimination de l'azote sous forme d'ammoniaque, ou équivalente, le produit initial, aussi bien que le produit final, répond sensiblement à un hydrate de carbone. Ce produit est voisin des rapports bruts $C^6H^8O^4$, et 12 parties d'un tel hydrate en poids seraient associées avec 2 équivalents d'ammoniaque dans le produit initial ; or, dans la formation du produit final, trois de ces parties auraient été détruites intégralement, sans séparation d'ammoniaque. Bref, les choses se sont passées comme si une molécule complexe, formée par la condensation de plusieurs molécules primaires d'un tel hydrate de carbone, ou plutôt du glucose générateur $C^6H^{12}O^6$, s'était transformée en une molécule complexe moins condensée, par suite de la destruction intégrale de plusieurs des molécules primaires glucosiques,

et cela sans qu'il y ait eu fixation d'eau ou d'oxygène sur la molécule organique. Les choses se passeraient à peu près de la même manière, en principe, que lorsqu'un composé dérivé d'un carbure $C^n H^{2p}$ se change en son homologue inférieur, dérivé du carbure $C^{n-m}H^{2(m-p)}$, par suite de la destruction, au sein du composé initial, de *m* molécules du carbure CH^2 fondamental. Seulement, au lieu d'oxyder mCH^2, on aurait oxydé $mC^6 H^{12}O^6$, soit libre, soit associé à l'ammoniaque. Peut-être est-il plus simple de supposer que les hydrates de carbone seuls ont été détruits par oxydation, à l'exclusion des composés azotés.

Sixième série. — *Action de l'oxygène à froid, sans dessiccation.*

Corylus avellana, 30 juin 1893 (20).

Dans cette expérience, on a étudié les actions oxydantes, déterminées à la fois par les influences cellulaires internes et par les mucédinées extérieures, pendant un laps de temps considérable, et cela en dosant simultanément l'oxygène absorbé et l'acide carbonique produit.

Au sein d'un matras de 155 centimètres cubes environ, on a introduit $10^{gr},6$ de feuilles fraîches de *Corylus avellana*, pesant à l'état sec $4^{gr},38$ et renfermant $C = 2^{gr},0616$.

On a ajusté le matras avec une trompe à mercure, à l'aide de joints imperméables, et l'on y a fait le vide rapidement. Cela fait, on a laissé rentrer peu à peu de l'air ordinaire, à une température et sous une pression connue : le matras était bien éclairé.

Au bout de vingt-quatre heures, on extrait les gaz ; on les mesure et on les analyse (acide carbonique, oxygène, azote) ; on réintroduit de l'air, etc.

Pendant la première semaine, on a répété ces opérations tous les jours ; plus tard tous les deux ou trois jours, et cela pendant trois mois et demi, du 30 juin au 9 octobre 1893. On a pratiqué en tout 46 extractions de gaz et analyses, le volume total de l'air introduit s'élevant à 7^{lit}, 285 (gaz non réduits).

Il se forme ainsi de l'acide carbonique, et il disparaît de l'oxygène. Au début, ces phénomènes paraissent dus principalement aux réactions internes des feuilles. Mais, au bout d'une semaine, des moisissures apparaissent et provoquent des effets spéciaux de décomposition et de combustion lente, très dignes d'intérêt par leur analogie avec ce qui passe dans la décomposition des débris végétaux humides, abandonnés au contact de l'air dans la nature.

A la fin de l'expérience, on dessèche le produit, d'abord dans le vide, à une douce chaleur, en condensant l'eau à l'aide d'un mélange réfrigérant, puis à l'étuve, à 110°.

On pèse le résidu et l'on en fait l'analyse élémentaire.

Entrons dans quelques détails sur la marche de l'expérience, sans donner cependant les chiffres des quarante-six analyses, qui apprendraient peu de chose au lecteur.

Pendant la première semaine, le rapport en volume entre l'acide carbonique formé et l'oxygène absorbé est demeuré assez voisin de l'unité, soit $\frac{46}{57}$: ce qui répond aux effets ordinaires de la respiration végétale. Les jours suivants, il y a eu absorption d'oxygène, sans production d'acide carbonique : ce qui semble indiquer le terme des réactions internes qui engendrent ce dernier.

Puis, les deux phénomènes ont repris, sous l'influence de moisissures très visibles ; le phénomène d'oxygène demeurant en général supérieur à celui de l'acide carbonique.

L'expérience a été prolongée pendant trois mois et demi, et l'on a dû y mettre fin, sans que la limite en fût atteinte, et même sans qu'il parût y avoir un ralentissement marqué dans les réactions, lesquelles semblaient susceptibles de se prolonger jusqu'à destruction totale de la matière organique.

A ce moment, l'acide carbonique total s'élevait à 900cc,3 (gaz réduit), soit 1gr,7735.

L'oxygène absorbé = 1013cc,1, pesant 1gr,4488.

On voit que le rapport en volume

$$\frac{CO^2}{O} = 0,89;$$

c'est-à-dire

$$\frac{O}{CO^2} = 1,12.$$

L'excès de l'oxygène absorbé sur celui que renferme CO^2 monte à 0gr,159.

Le poids du carbone contenu dans CO^2 est égal à 0gr,5837.

Le poids de l'acide carbonique dosé s'élève à 41 pour 100 du poids de la matière, et il renferme 23,5 pour 100 du poids de son carbone.

Le poids de l'oxygène fixé représente 70,3 pour 100 du poids de la matière.

On voit que l'oxydation a été poussée cette fois bien plus loin que dans l'expérience faite avec le *Sedum*, la dessiccation n'y ayant pas mis un terme, comme dans cette dernière.

L'eau distillée dans le vide, à la fin de l'expérience, et dont le poids recueilli s'élevait à près de 5 grammes, ne contenait ni alcool ni acide acétique.

L'analyse élémentaire a donné :

	Produit initial séché à 110°.	Produit final. séché à 110°.	Perte.
	gr.	gr.	gr.
C...........	2,0616	1,5174	0,5442
H...........	0,2645	0,1796	0,0849
Az..........	0,1030	0,1090	—0,006
O...........	1,6368	1,0654	0,5714
Cendres......	0,3141	0,3360	—0,022
Poids total...	4,3800	3,2074	1,1726

Perte totale : 26,8 pour 100, se décomposant comme il suit :

Sur 0gr,5442 de carbone perdu, on doit en déduire 0gr,4837, c'est-à-dire les $\frac{8}{9}$, éliminés à l'état d'acide carbonique ; lequel contenait 23,5 pour 100, environ le quart du poids du carbone initial. Il reste 0gr,0605, soit 3 pour 100 du carbone, éliminé sous forme de composés volatils indéterminés, qui ne sont ni de l'alcool ni de l'acide acétique.

L'azote est demeuré invariable, entre les limites d'erreurs : la stabilité du composé azoté des feuilles, dans ces conditions, est digne de remarque.

Les cendres retrouvées à la fin l'emportent légèrement sur les cendres initiales : ce qui résulte, soit de la difficulté d'opérer les analyses sur une matière tout à fait homogène, soit et plutôt de l'attaque du verre, au contact des feuilles humides, contact prolongé pendant trois mois et demi.

Le poids de l'oxygène perdu, divisé par 8, donne 0gr,0718, chiffre inférieur au poids de l'hydrogène éliminé ; la différence, soit 0gr,131, aurait exigé, pour être changée en eau, 0gr,1048 d'oxygène. Ce poids est inférieur à l'excès d'oxygène absorbé pendant l'expérience, — par rapport à celui que renferme l'acide carbonique, — de 0gr,056 ; soit 4 pour 100 de l'oxygène total. La matière en définitive a pris de l'oxygène, en sus des proportions de l'eau : soit 1,7 pour 100 du poids du produit final, et 1,2 pour 100 du produit initial. Cet excès d'oxygène est en somme bien faible.

En comparant la composition centésimale du produit initial et du produit final (cendres déduites), nous trouvons :

	Produit initial.	Produit final.
C........................	50,7	52,9
H........................	6,5	6,3
Az......................	2,5	3,8
O........................	40,3	37,0

Il est facile de reconnaître que, si l'on suppose l'azote éliminable à l'état d'ammoniaque, la matière restant renferme, au début comme à la fin, un excès d'hydrogène par rapport à la composition d'un hydrate de carbone : cet excès a diminué cependant d'un dixième environ, par le fait de l'oxydation.

Pour préciser, les rapports atomiques bruts sont, pour les produits initial et final :

$$C^{4,2}(H^2O)^{2,5}H^{1,0} + (AzH^3)^{0,18} \ldots C^{4,4}(H^2O)^{2,3}H^{0,9} \times (AzH^3)^{0,27}.$$

On voit par ce nombre que la composition élémentaire de la feuille de coudrier n'est pas la même que celle du *Sedum* (p. 351). Cependant, en somme, l'oxydation effectuée dans les conditions de nos expériences est représentée en majeure partie par le même phénomène fondamental, c'est-à-dire par la destruction intégrale de plusieurs des molécules glucosiques primaires, génératrices des hydrates de carbone qui constituent la feuille végétale ; ces molécules glucosiques étant brûlées avec formation d'eau et d'acide carbonique, comme au sein des animaux.

Dans ces derniers, à la vérité, les matières azotées sont également brûlées ; mais avec cette circonstance similaire pour les végétaux et très digne d'intérêt, que le carbone et l'hydrogène seuls sont éliminés sous forme de composés suroxydés, l'azote au contraire s'éliminant sous une forme

équivalente à l'ammoniaque, je veux dire à l'état de composés amidés et spécialement d'urée, transformable en ammoniaque par simple hydratation. Ni dans l'économie animale, ni dans les feuilles transformées par les ferments, l'oxydation ne paraît donc porter sur l'azote ammoniacal ou amidé. Pour oxyder celui-ci, les microbes spéciaux de la nitrification sont nécessaires.

Peut-être n'est-il pas superflu d'ajouter que l'oxydation des feuilles dégage nécessairement une certaine quantité de chaleur, quantité qui peut être évaluée approximativement, d'après les analyses précédentes. Elle sera, en effet, pour chaque molécule glucosique brûlée, voisine de la chaleur de combustion de la cellulose : soit $115^{Cal},7$ pour chaque atome de carbone (12 grammes) changé en acide carbonique, répondant à la combustion de 27 grammes de matière organique et à l'absorption de 39 grammes d'oxygène. D'après ces nombres et le poids de la matière des feuilles brûlées en trois mois et demi, on peut évaluer la chaleur dégagée pendant un jour. Or elle aurait été capable d'élever de 8° par jour la température de la matière soumise à l'oxydation, si cette chaleur n'avait pas été dissipée par rayonnement, convection, etc. : valeur qui représente une quantité égale au quart de la chaleur animale développée dans l'organisme humain. Il est clair que, dans le cas où l'on opérerait sur des masses de feuilles suffisantes, cette chaleur, ne se dissipant pas en totalité, tendrait à élever la température jusqu'à un degré supérieur à celle du milieu ambiant. Mais l'énergie ainsi perdue ne se renouvellerait pas indéfiniment, comme il arrive chez les animaux supérieurs, par le fait de l'ingestion des aliments. Au contraire, dans les conditions actuelles, la matière végétale consommée n'éprouve point de régénération.

CHAPITRE V

NOUVELLES RECHERCHES RELATIVES A LA DÉCOMPOSITION DES SUCRES SOUS L'INFLUENCE DES ACIDES ET SPÉCIALEMENT A LA PRODUCTION DE L'ACIDE CARBONIQUE (1).

La transformation du sucre en hydrates de carbone ou acide carbonique, par voie humide, a depuis longtemps attiré l'attention, en raison de ses relations avec la respiration végétale et animale, ainsi qu'avec les fermentations et la constitution même des principes sucrés. C'est ce qui nous a engagés à approfondir nos premières observations (*Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. LXIX, p. 711) sur la productien de l'acide carbonique, par l'action purement chimique des acides étendus sur ces principes; les nombreux et habiles expérimentateurs qui ont étudié la réaction des acides, ayant laissé cette production en dehors de leur champ d'étude. Nous avons été conduits ainsi à reprendre l'examen des conditions où prennent naissance, d'une part, l'acide humique, et, d'autre part, les acides lévulique et formique. Nos observations nous paraissent de nature à faire envisager la décomposition des sucres par les acides comme résultant de trois ordres de réactions simultanées, mais, à certains égards, indépendantes les unes des autres, savoir :

La transformation des sucres en acide humique et eau, ayant lieu surtout par condensation moléculaire ;

(1) En collaboration avec M. André (1897).

Leur changement en acides lévulique et formique, par dédoublement, dont l'étude a été fort approfondie (Kiliani, Tollens et Grote, Conrad et Guthzeit) ;

Enfin la production de l'acide carbonique, attribuable à des phénomènes d'un autre ordre, et que nous avons surtout approfondie.

Nos expériences ont consisté à traiter les hydrates de carbone : glucose ordinaire (dextrose), lévulose, galactose, maltose, arabinose, en faisant réagir sur ces hydrates un acide minéral plus ou moins étendu, tel que l'acide chlorhydrique, sulfurique, ou phosphorique. Ce dernier nous a paru préférable, dans la plupart des cas, parce qu'il ne distille pas avec l'eau, comme l'acide chlorhydrique, et qu'il n'est pas susceptible d'exercer une action oxydante, comme l'acide sulfurique concentré.

Nous allons décrire d'abord les conditions des réactions et les procédés d'analyse, puis nous exposerons les résultats observés.

PREMIÈRE PARTIE

Conditions des réactions et procédés d'analyse.

§ 1. — Conditions des réactions.

On a opéré dans des tubes scellés à la lampe et dans des ballons en communication avec l'atmosphère.

Tubes scellés. — Les tubes sont en verre épais, capables de résister à une pression de 15 à 20 atmosphères. Ils doivent être d'abord fermés par un bout, comme à l'ordinaire; on place au fond les matières solides, préalablement pesées; puis on chauffe à la lampe la portion ouverte du tube, en évitant d'y

introduire de la vapeur d'eau, et on l'étrangle en forme d'entonnoir.

Dans certains cas, où l'on a besoin de connaître la capacité intérieure, on pèse le tube vide et on le remplit d'eau jusqu'à un niveau marqué sur l'étranglement; on pèse de nouveau, puis on vide et l'on sèche le tube. Le poids de l'eau permet de calculer la capacité.

Cela fait, il s'agit de faire pénétrer dans le tube, soit un gaz, soit un liquide, sans y laisser d'air.

S'il s'agit d'un gaz, tel que le gaz chlorhydrique, ou le gaz azote, suivant les cas, on fait arriver dans le tube un courant de ce gaz, pendant un temps suffisant pour déplacer l'air. Le gaz est amené par un tube assez fin pour pénétrer par l'étranglement, jusqu'au fond du gros tube. Quand l'espace intérieur est complètement purgé d'air, on retire le tube fin et l'on scelle rapidement à la lampe l'étranglement, au point marqué lors du jaugeage.

S'il s'agit de faire réagir un liquide, tel qu'un acide étendu sur le principe sucré, on introduit ce liquide par un tube étroit à travers l'étranglement, en ayant soin de ne laisser aucune gouttelette de liquide, susceptible de se décomposer lors de la fermeture du tube.

Le volume du liquide introduit peut être, si la chose est utile, exactement déterminé par une mesure de volume, ou par une pesée (sa densité étant supposée connue).

Quant au volume du solide, il est d'ordinaire à peu près négligeable; sinon il faudra tenir compte de celui qu'il occupe, après dissolution.

La différence entre le volume du liquide et la capacité intérieure du tube est égale au volume de l'espace vide. Ces mesures ont dû être exécutées dans la plupart de nos expériences.

Deux cas se présentent alors : ou bien l'on opère avec un

liquide saturé de gaz, tel qu'une solution saturée de gaz chlorhydrique; ou bien avec une solution aqueuse, dont la tension est faible.

Si l'on opère avec la solution saturée précédente, on fait arriver dans le tube un courant du même gaz en excès, de façon à expulser l'air; puis on scelle à la lampe, comme plus haut.

Si l'on a affaire à une solution aqueuse proprement dite, on peut à la rigueur déplacer ensuite l'air supérieur par un courant d'azote et sceller. Mais la présence de ce dernier complique l'analyse des gaz produits dans la réaction.

Aussi est-il préférable de faire le vide. A cet effet, on chauffe de nouveau à la lampe la portion du tube qui est demeurée ouverte en forme d'entonnoir, de façon a produire un nouvel étranglement, séparé de la portion effilée, tout d'abord, par une sorte d'ampoule allongée.

On coupe à la limite le tube, à la hauteur du nouvel étranglement; on adapte un caoutchouc très épais sur l'ampoule, et l'on fait le vide dans le tube, à l'aide d'une trompe à eau, ou mieux à mercure.

Cela fait, on ferme à la lampe le premier étranglement : opération qui exige quelque précaution, à cause de la diminution de pression intérieure.

Le tube scellé est enveloppé d'un linge, et immergé entièrement, debout ou légèrement incliné, dans un bain-marie suffisamment profond. On dispose ainsi 10 ou 12 tubes, ou davantage. Puis on porte l'eau à ébullition et on l'y maintient pendant le temps convenable. Le bain-marie est alimenté par un réservoir d'eau, à niveau constant, de façon à maintenir les tubes complètement immergés.

Quand l'opération est finie, on prend l'un des tubes, destiné à l'examen des gaz qui ont pu se produire, on le porte sur la cuve à mercure et l'on brise la pointe, en la choquant contre

la paroi supérieure d'une éprouvette épaisse et en l'agitant ensuite, de façon à remplacer par du mercure la totalité du gaz que le tube est susceptible de renfermer. Si aucun gaz n'a pris naissance, le mercure occupe aussitôt la totalité de l'espace vide. Dans le cas où il s'est produit un gaz, on l'isole et on l'analyse.

Au cas présent, ce gaz consisterait seulement en acide carbonique et oxyde de carbone.

On retire ensuite par en bas le tube de verre, on en fait écouler le mercure et l'on analyse le contenu.

Toutefois, en procédant ainsi, on est exposé à perdre une petite quantité du liquide intérieur, quoiqu'on puisse, à la rigueur, en séparer complètement le gaz, puis récolter le liquide, avec le concours d'additions d'eau successives et convenables.

Cependant, dans cette manière d'opérer, il est très difficile de séparer exactement les matières humiques insolubles, en suspension dans le liquide, d'avec le mercure qui a pu pénétrer dans le tube. A la rigueur, on y parvient encore, en délayant la masse avec de l'eau, de façon à faire tomber le mercure au fond d'un verre. On décante l'eau et la matière noire, et en répétant cette manœuvre à diverses reprises, avec la précaution d'écraser la matière humique au moyen d'une forte baguette, la séparation du mercure finit par s'accomplir. S'il en reste quelques fines gouttelettes, elles seront récoltées avec la matière noire sur un filtre sans pli; après lavages et dessiccation, les dernières traces de mercure sont bien visibles et isolables par de simples secousses.

Pour simplifier ces séparations fort délicates, dans la plupart des cas, nous avons regardé comme préférable d'ouvrir sur le mercure deux des tubes seulement, chacun séparé-
our la récolte et l'analyse des gaz. Les autres tubes

sont ensuite ouverts à l'air libre, et leur contenu réservé pour l'analyse des produits solides et liquides.

Ballons. — Les ballons permettent d'opérer sur des quantités de matière plus considérables que les tubes. On les chauffe soit à feu nu, soit dans un bain-marie en ébullition, soit dans un bain d'huile, maintenu à température constante ou variable.

L'emploi du bain-marie, ou du bain d'huile, est préférable, parce qu'il évite les surchauffes locales, susceptibles de se produire, surtout quand les liqueurs sont concentrées. Dans ce cas, il est bon d'avoir deux thermomètres, l'un placé dans le bain extérieur, l'autre introduit dans le ballon même, par l'une des tubulures du bouchon. On l'y ajuste à l'aide d'un petit bouchon spécial, ou d'un caoutchouc, et on le dispose de façon que la lecture des divisions soit facile.

En employant les ballons, nous avons opéré de deux manières pour condenser l'eau qui distille dans le cours du chauffage :

Soit à l'aide de réfrigérants ascendants, lesquels ramènent continuellement au ballon les liquides volatils, et maintiennent ainsi constante la composition apparente des mélanges ;

Soit à l'aide de réfrigérants descendants, qui éliminent au contraire à mesure les composés volatils, et les soustraient à la fois à l'action prolongée des composés fixes et à celle de la température élevée.

Dans le dernier cas, on renouvelle à mesure l'eau qui distille, volume pour volume, de façon à maintenir fixe, autant que possible, la concentration du liquide intérieur du ballon.

Ces expériences ont été exécutées, les unes avec des ballons contenant de l'air, d'autres dans une atmosphère d'azote ou d'hydrogène, constamment maintenue par un courant lent de ces gaz.

I. — [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] ne [illegible] pas être évaluée seulement d'après la solubilité des gaz dans l'eau pure; cette solubilité étant diminuée [illegible] dans une proportion très considérable, par la présence des composés divers qui demeurent dissous simultanément. Pour connaître la dose exacte de l'acide carbonique dissous, on peut procéder de deux manières :

1° On dégage la totalité des gaz dissous au moyen du vide, à l'aide d'une pompe ou d'une trompe à mercure. Le gaz recueilli étant ramené à la pression ordinaire, on y dose l'acide carbonique.

2° On contrôle le résultat obtenu par le procédé suivant : après avoir ainsi purgé le liquide du gaz, on le met en contact, sur le mercure, avec un volume donné d'acide carbonique, de façon à déterminer la solubilité de ce dernier gaz par des essais spéciaux, opérés sur un liquide identique.

Avec les ballons, on recueille l'acide carbonique dégagé, en l'entraînant par un courant gazeux (hydrogène, azote, air), à travers de l'eau de chaux. Dans ces conditions, il n'en reste pas dans la liqueur primitive. On titre ensuite de l'eau de chaux; la perte de son titre étant proportionnelle à l'acide carbonique changé en carbonate de chaux.

Nous avons encore procédé autrement, en condensant, dans des récipients successifs, l'eau qui distille, et desséchant ensuite les gaz par SO^4H^2 concentré, suivi d'un tube en U contenant de la ponce sulfurique; puis en absorbant CO^2 dans un tube laveur, contenant de la potasse concentrée, et suivi lui-même d'un petit tube à potasse solide. L'accroissement de poids des derniers tubes représente l'acide carbonique.

3° *Oxyde de carbone.* — On le dose en volume, par le chlorure cuivreux acide, sur la cuve à mercure, après séparation de l'acide carbonique. Ce procédé n'est applicable d'ordinaire qu'aux gaz obtenus en tubes scellés.

4° *Acide humique.* — On le recueille sur un double petit filtre sans plis, les deux filtres étant tarés. On lave, puis on dessèche le tout à 110° et l'on pèse. Dans ces conditions, la composition de l'acide obtenu répond à

$$C = 66,4 ; \qquad H = 4,5 ; \qquad O = 29,1,$$

Elle a été vérifiée sur plusieurs échantillons.

5° *Acide formique.* — On distille rapidement les eaux de lavage fournies par les *tubes scellés*, et l'on remplace à

mesure l'eau, jusqu'à épuisement sensible de l'acide volatil.

On neutralise le liquide distillé par l'eau de baryte; on l'évapore à sec au bain-marie; on sèche à l'étuve les sels et on les pèse.

Cela fait, on analyse la *totalité* du sel obtenu, ou bien une portion prélevée sur l'ensemble homogène, en y dosant le baryum, le carbone et l'hydrogène. La composition trouvée répond sensiblement aux formiates, dans la plupart des cas; sauf un léger excès de carbone, dû à la volatilisation de l'acide lévulique.

Pour les *ballons*, mêmes opérations sur les liquides qui ont distillé pendant le cours des opérations. On donnera plus loin les analyses.

6° *Acide lévulique.* — Le dosage de cet acide a été effectué quelquefois par les auteurs, en suivant une voie indirecte, d'après le titre acide des produits fixes qui restent après séparation de l'acide formique; on en retranche celui qui répond à la proportion des acides minéraux étrangers introduits au début.

Ce procédé est évidemment peu sûr, parce qu'il peut se produire dans les réactions d'autres acides organiques que l'acide lévulique.

Nous avons préféré recourir à la méthode des coefficients de partage entre l'eau et l'éther, en observant les règles données par l'un de nous (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXVI, p. 396, 433; 1872). Cette méthode est précieuse dans les circonstances où il n'existe qu'un seul acide éliminable par l'éther de ses solutions aqueuses étendues : ce qui est sensiblement le cas actuel pour les acides fixes.

…s avons d'abord vérifié la constance approximative de …icient sur les parties acides successivement dissoutes

dans l'éther. L'acide phosphorique, qui accompagnait l'acide lévulique dans le plus grand nombre de nos essais, n'est, au contraire, dissous dans l'éther qu'en proportion extrêmement faible.

Voici quelques détails sur le mode opératoire que nous avons suivi dans les analyses présentes. La liqueur aqueuse étant concentrée à un point tel qu'elle contienne encore plus de 2 parties d'eau pour 1 partie d'acide phosphorique, on l'agite avec 5 fois son volume d'éther, lequel prend à peu près la moitié de l'acide lévulique qui y est contenu. Cet éther est décanté, et agité à son tour avec le cinquième de son volume d'eau; puis on détermine le titre acide des liqueurs aqueuses et éthérées, obtenues après cette agitation. Ce dernier titre doit être attribué uniquement à l'acide lévulique, d'après la marche suivie.

Le rapport entre les doses respectives d'acides contenues dans 10 centimètres cubes de la liqueur aqueuse et dans 10 centimètres cubes de la liqueur éthérée finale, constitue ce que nous appelons le *coefficient de partage*.

Nous avons constaté que ce coefficient de partage, d'après nos essais sur l'acide lévulique, est égal à 0,23, dans les conditions de température et de dilution des essais actuels; c'est-à-dire que, si 10 centimètres cubes de la liqueur aqueuse finale contiennent un poids A d'acide lévulique, 10 centimètres cubes de la liqueur éthérée finale en renferment $0,23 \times A$.

L'emploi de cette méthode exige l'élimination préalable de l'acide formique, par volatilisation, ainsi qu'il a été dit. Elle comporte diverses vérifications, telles que la pesée et l'analyse élémentaire de l'acide dissous dans l'éther. En fait, dans la plupart de nos essais, et toutes les fois que nous ne ferons pas de restriction spéciale, les pesées ont répondu à la dose

calculée d'acide lévulique, ainsi qu'à sa composition élémentaire (1).

7° *Furfurol.* — Ce composé se rencontre en petite dose dans les produits obtenus par distillation. On le dose au moyen de la phénylhydrazine, suivant un procédé connu, lequel n'est, d'ailleurs, qu'approximatif.

Nous avons procédé par pesées du précipité, toutes les fois que la dose était suffisante. Dans les cas où il existe seulement des traces de furfurol, on procède par coloration des liqueurs, en opérant comparativement avec une solution titrée de furfurol ; le tout simultanément, dans des conditions de temps, de proportions relatives et de dilutions identiques. Ce dernier mode de dosage est évidemment moins précis que la pesée ; mais il est suffisamment exact, lorsqu'il s'agit seulement de définir quelques petites quantités de furfurol : bien entendu à la condition de procéder avec précaution.

Ajoutons que, dans nos essais, nous n'avons pas rencontré, en général, de matière neutre volatile, en dose appréciable, autre que le furfurol.

8° *Eau.* — L'eau formée dans le cours des réactions des sucres a pu être calculée par différence, pour les cas où tous les produits précédents ont été dosés.

Nous avons contrôlé ce calcul, en faisant la somme des éléments dosés et en la comparant au poids du glucose initial.

On verra tout à l'heure que ce contrôle tend à prouver que : *les principes définis, dosés après les opérations faites en tubes scellés, renferment sensiblement la totalité des com-*

(1) Bien entendu, à la condition de tenir compte des petites quantités d'acide phosphorique, dissoutes en même temps, lesquelles ont été séparées sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien, puis dosées séparément.

posés formés par la décomposition du glucose; c'est-à-dire qu'aucun composé important n'a échappé à nos analyses.

DEUXIÈME PARTIE

Résultats obtenus dans les tubes scellés à la lampe.

Dressons d'abord le Tableau des résultats obtenus dans des tubes scellés à la lampe et maintenus à 100°, d'une façon continue, pendant six cent quarante-quatre heures, au sein d'un bain-marie en ébullition.

Composition initiale :

Glucose	3,349
PH^3O^4	15,78
Eau	19,5
Volume total de la liqueur	31cc
Densité	1,28

On a analysé les produits :

1° Après cent quinze heures;

2° Après cent soixante-huit heures;

3° Après six cent quarante-quatre heures

Glucose............	Poids total : 100.			Carbone 40,00.			Hydrogène 6,67.			Oxygène 53,33.		
	1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°
Acide carbonique.....	1,47	1,40	2,07	0,40	0,38	0,56	0	0	0	1,07	1,02	1,51
Oxyde de carbone....	0,17	0,59	1,19	0,07	0,25	0,44	0	0	0	0,10	0,34	0,75
Acide formique.... ..	6,65	10,70 ?(1)	11,90	1,76	2,78 ?	3,09	0,29	0,46 ?	0,51	4,60	7,46?	8,30
Acide lévulique.......	20,70	37,10	39,88	10,71	19,18	20,62	1,42	2,55	2,75	8,57	15,36	16,50
Acide humique.......	16,90	23,10	23,60	11,20	15,30	15,70	0,76	1,04	1,06	4,90	6,75	6,85
Glucose inattaqué....	12,10	0	0	4,84	0	0	0,81	0	0	6,47	0	0
Total.	57,99	72,89	78,64	28,98	37,89	40,41	3,28	4,05	4,32	25,71	30,93	33,91
Perte.......	42,01	27,11?	21,36	11,02	2,11?	— 0,41	3,39	2,62?	2,45	27,62	22,40?	19,42

Il convient d'ajouter, aux produits signalés dans ces analyses, l'eau et la glucosane, dont la proportion relative peut être établie par le calcul, ainsi qu'il suit.

Eau. — Comparons d'abord les doses d'oxygène et d'hydrogène non retrouvées, afin de nous rendre compte de la proportion d'eau éliminée aux dépens de la molécule du glucose.

(1) Ce dosage laisse quelque incertitude.

On est conduit par là à diviser par 8 le poids de l'oxygène manquant, ce qui donne les quotients respectifs

3,43 ; 2,80 ; 2,43 ;

l'hydrogène perdu étant, d'autre part,

3,39 ; 2,62 ; 2,45.

Ces nombres, pris deux à deux, peuvent être, en pratique, regardés comme les mêmes ; c'est-à-dire que la perte est constituée soit par de l'eau, soit par des hydrates de carbone.

Or, à la fin de l'expérience (au bout de soixante-quatre heures), le carbone des produits a été trouvé égal au carbone du glucose, dans les limites d'erreur. A ce moment tous les produits carbonés de la décomposition du glucose sont donc représentés dans nos analyses.

A ce moment également, l'eau éliminée dérive à la fois de la formation de l'acide humique et de la formation simultanée des acides lévulique et formique.

Glucosane. — Au début, c'est-à-dire après cent dix heures, il manquait environ un quart du carbone. D'après les rapports observés, ce carbone devait exister dans les liqueurs à l'état d'un hydrate de carbone, analogue à la glucosane, non dosable par le réactif cupropotassique.

Après cent soixante-huit heures, il en aurait subsisté encore 5 centièmes, s'il était permis de compter sur les dosages de l'acide formique.

Ces résultats paraissent indiquer que la transformation du glucose, dans les produits signalés par le Tableau, n'est pas immédiate et directe. Mais elle est précédée par une formation de glucosane $(C^6H^{10}O^5)^n$, engendrée en vertu d'une première déshydration, laquelle est accompagnée probablement par une condensation moléculaire.

Ajoutons d'ailleurs que lorsqu'on opère en tubes scellés, par actions prolongées, on ne retrouve pas de furfurol; ce produit étant polymérisé dans ces conditions.

Examinons maintenant les rapports entre les divers composés formés.

Acides formique et lévulique. — On sait que l'acide évulique, réuni à l'acide formique et l'eau, représente, en théorie, une décomposition complète du glucose, d'après la formule

$$C^6H^{12}O^6 = C^5H^8O^3 + CH^2O^2 + H^2O.$$

Mais cette formule exigerait que le poids du carbone de l'acide formique fût égal au cinquième de celui de l'acide lévulique. Or, toutes nos analyses indiquent un chiffre plus élevé, soit le rapport de 1 : 3,3 à la fin; ou même 1 : 3 au début.

Il en résulte qu'une portion de l'acide formique, le tiers environ à la fin, dérive d'une autre réaction. La différence serait ici même un peu plus forte, si l'on réunissait le carbone de l'oxyde de carbone à celui de l'acide formique, qui en représente l'hydrate.

Acide humique. — La production excédante d'acide formique, ainsi constatée, correspond à une formation simultanée d'acide humique. En effet, ce dernier répond, d'après nos analyses, à la formule $C^{18}H^{14}O^6$ (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série t. XXV, p. 368); c'est-à-dire qu'il renferme un excès d'hydrogène (un septième), par rapport aux hydrates de carbone; l'oxygène correspondant ayant concouru à la formation de l'acide formique.

Les formations de l'acide lévulique et de l'acide humique sont, au contraire, indépendantes l'une de l'autre.

En effet, nous avons trouvé que l'acide lévulique, chauffé en

tubes scellés à 100°, avec l'acide phosphorique, PH^3O^4, même pur, c'est-à-dire sans eau excédante, ne forme pas trace de matière noire.

Cela prouve que la formation de l'acide lévulique au moyen des sucres ne répond pas à une première période de réaction, et celle de l'acide humique à une période consécutive, comme on l'a supposé quelquefois.

En outre, les poids des acides lévulique et humique, qui prennent naissance en des temps différents, ne sont pas en rapport constant. En effet, nous avons observé que la formation de l'acide humique était accomplie aux deux tiers, au bout de cent quinze heures de chauffe à 100°; tandis que la formation de l'acide lévulique n'a atteint alors que la moitié de sa limite.

Ajoutons qu'à ce moment il subsistait encore 12 centièmes de glucose; un quart du carbone du glucose total étant passé à l'état de glucosane.

Au bout de cent soixante-huit heures, la production de l'acide humique est sensiblement accomplie, tandis que celle de l'acide lévulique continue encore. Le glucose, à ce moment, a disparu entièrement.

Le glucosane paraît donc, pendant cette période, se changer en acide lévulique, de préférence à l'acide humique.

Il n'en est pas toujours ainsi. Voici des expériences faites en opérant avec 1 gramme de glucose et 5 grammes d'une solution aqueuse saturée de gaz chlorhydrique, dans un tube rempli en outre du même gaz chlorhydrique. Ce tube ayant été scellé et chauffé à 100° pendant vingt-cinq heures, presque tout le glucose s'est trouvé changé en acide humique. En effet, le glucose étant ainsi traité, nous avons constaté que, d'après nos analyses, 100 parties de son carbone se sont réparties comme il suit :

Carbone du glucose	100
Carbone de l'acide humique	[illegible]
Carbone de l'acide carbonique	0,9
Carbone de l'oxyde de carbone	2,0
Carbone de l'acide formique	1,4
	94,7
Carbone des matières fixes solubles l'acide lévulique et les matières extractives, pesant en tout $4^{gr},85$ et perte	5,3

On voit que, dans ces conditions, la formation de l'acide humique est tout à fait prépondérante. Ce n'est pas parce que l'acide lévulique se serait détruit pour l'engendrer; mais parce que la formation dudit acide lévulique, beaucoup plus lente que celle de l'acide humique avec l'acide chlorhydrique concentré, n'a pas eu le temps de se développer. On citera d'ailleurs plus loin une expérience où l'acide lévulique pur, chauffé à 100° pendant vingt-huit heures, avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique saturé à froid, n'a pas fourni d'acide humique.

Dans tous les cas, nous avons reconnu que la formation de l'acide lévulique au début, avec les acides minéraux étendus, se fait, au contraire, plus vite que celle de l'acide humique, conformément aux observations qui ont précédé les nôtres. Mais ceci ne tient pas à ce que les deux formations répondraient à deux périodes distinctes et successives de la décomposition. La cause véritable est due à ce que la vitesse de formation de l'acide humique décroît plus vite que celle de l'acide lévulique, à mesure que diminue la concentration des acides minéraux qui déterminent ces formations.

Voici encore divers essais, exécutés en tubes scellés, avec des acides étendus (50 centimètres cubes) et 10 grammes de glucose, à 100°, en vingt-huit heures.

	Pour 100 parties de glucose.	
	Acide humique.	Acide formique.
HCl à 12,3 centièmes.......	8,5	4,96
» à 6,15 »	2,6	2,30
SO^4H^2 à 8,5 »	1,4	1,5
PO^4H^3 à 28,0 »	0,8	0,6
» à 9,4 »	0,07	0,16

On voit qu'il n'y a pas davantage proportionnalité entre l'acide humique et l'acide formique.

Acide carbonique et oxyde de carbone. — Reste à discuter la formation de ces deux composés. Leur dose est faible à 100°, attendu qu'elle ne comprend pas plus de 2 ½ centièmes du carbone du glucose : proportion trop peu considérable pour qu'on puisse remonter à une équation génératrice.

L'oxyde de carbone varie surtout. Une partie de ce composé dérive sans doute de l'acide formique.

En fait, une solution aqueuse de cet acide, occupant un volume égal à 150 centimètres cubes, et renfermant 90 grammes PO^4H^3 et 5 grammes CH^2O^2. a été chauffée en tube scellé à 100°, pendant cent quatre-vingt-dix heures. Or elle a dégagé $0^{gr},100$ d'oxyde de carbone, exempt d'acide carbonique : ce qui répondrait à 3 centièmes environ d'acide formique décomposé. En présence d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique saturé, et l'atmosphère supérieure étant formée par ce gaz, la décomposition de l'acide formique va beaucoup plus loin, sans cependant devenir totale.

Au contraire, l'acide lévulique pur, chauffé à 100° avec quatre fois son poids d'acide PO^4H^3 pur, pendant vingt-quatre heures, dans un tube où le vide avait été fait au préalable, n'a pas fourni trace d'oxyde de carbone ; mais seulement une trace d'acide carbonique, inférieure à un millième de son poids (0,0007).

De même, $3^{gr},083$ d'acide lévulique cristallisé, ayant été

placés dans un tube scellé avec 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, en solution aqueuse saturée à froid, le tube étant scellé et chauffé à 100° pendant vingt-huit heures, il s'est produit seulement $0^{gr},009$ de CO^2, sans acide humique.

L'action des acides chlorhydrique et phosphorique sur l'acide lévulique est donc extrêmement faible : elle cesse d'ailleurs complètement dès que la dilution devient sensible.

En effet, l'acide lévulique, chauffé à 100° pendant soixante-quatre heures, en tube scellé, avec la même solution chlorhydrique à 12,3 centièmes que le glucose, n'a fourni aucun gaz.

L'expérience suivante avait pour objet d'étudier de plus près les débuts de la formation de l'acide carbonique aux dépens du glucose.

Dans un ballon, on a placé 50 grammes de glucose hydraté; on y a fait le vide, et l'on a introduit par petites portions successives quelques centaines de centimètres cubes d'acide chlorhydrique saturé à froid, sans que rien pût s'échapper. Cela fait, on a chauffé au bain d'huile et recueilli les gaz dégagés.

La réaction s'est déclarée subitement, lorsque la température du bain a atteint 85°; mais elle n'était pas assez violente pour produire le gonflement de la masse. Ce dernier phénomène a eu lieu seulement lorsque le bain d'huile est monté vers 120°.

On a recueilli les gaz suivants :

	Après une heure, à 120°.	Seconde heure.	Une heure et demie consécutive.
CO^2.............	$8^{cc},36$	$25^{cc},8$	$51^{cc},4$
CO..............	$0^{cc},48$	$3^{cc},04$	$23^{cc},3$

La réaction est donc progressive, et elle s'active avec le temps. Au début, il n'y a, pour ainsi dire, point d'oxyde de

carbone ; mais la dose de ce gaz, tant absolue que relative, devient plus considérable au bout de quelques heures.

Dans l'expérience, exécutée avec l'acide phosphorique en tube scellé, qui a été décrite plus haut (p. 369), l'acide carbonique s'est produit en majeure partie dans les cent quinze premières heures à 100°, et il n'a pas augmenté tout à fait de moitié pendant les cinq cent trente heures consécutives.

Ce dernier accroissement est d'ailleurs attribuable, au moins en partie, à une décomposition lente de l'acide humique.

En effet, l'acide humique, aussi pur que possible, étant chauffé en tube scellé à 100° pendant vingt-cinq heures, avec une solution aqueuse saturée à froid de gaz chlorhydrique HCl, a dégagé, pour 1 gramme d'acide humique,

$$CO^2 = 0^{gr},010 \qquad \text{et} \qquad CO = 0,001.$$

L'acide humique continue donc à se modifier par dédoublement sous l'influence prolongée des acides : ce qui explique les petites variations observées dans sa composition.

TROISIÈME PARTIE

Expériences faites par distillation.

Dans ces expériences, les produits volatils étaient éliminés à mesure ; de façon à les soustraire aussitôt à l'action des matières contenues dans les ballons.

A. Glucose : 5 ^{gr} ; PO^4H^3 : 61^{gr},8.

On dissout le tout dans 200 centimètres cubes d'eau, et l'on chauffe le ballon au bain d'huile, de façon à ne pas dépasser 120°.

Il y a eu en tout deux cent soixante-dix-huit heures de chauffe, l'expérience étant arrêtée chaque soir. On remplaçait

à mesure l'eau distillée. On opérait dans un courant lent d'hydrogène.

Voici les données de cinq expériences :

				gr.		cc.		h.	
	B	Glucose 5gr.	SO^4H^2.	30	+ Eau.	200	Courant d'air.	256	de chauffe.
	C	»	PH^4H^3.	51	+ Eau.	200	Hydrogène...	24	Distillation rapide.
	D	»	SO^4H^2.	24	+ Eau.	200	Hydrogène...	26	
{	E	»	HCl....	24,6	+ Eau.	200	Air..........	24	
{	G	»	HCl....	24,6	+ Eau.	200	Hydrogène...	25	

Les expériences C, D, E, G ont été exécutées simultanément, dans le même bain d'huile.

On a obtenu :

	Pour 100 parties de glucose.					
	A.	B.	C.	D.	E.	G.
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
CO^2..................	9,3	6,8	1,20	1,14	1,24	1,28
CH^2O^2 et analogues....	8,9	15,0	1,50	8,3	»	»
Acide humique.........	9,6	8,3	3,50	2,7	»	»
Furfurol........... ...	0,43	0,47	»	»	»	0,04

Le résultat le plus frappant de ces expériences, comparées aux précédentes, c'est la dose beaucoup plus forte d'acide carbonique, au bout d'un temps suffisant, et sa formation plus rapide.

Elle n'est pas attribuable à une oxydation, d'après les expériences exécutées dans l'hydrogène, comparées aux expériences dans l'air.

On a, en outre, obtenu, dans les conditions actuelles, des doses sensibles de furfurol ; ce produit étant soustrait à l'action prolongée des acides par sa volatilité : nous y reviendrons tout à l'heure.

Il n'y a, pas plus que précédemment, de rapport de poids fixe entre les acides humique et formique.

Ajoutons que les sels de baryte des acides volatils se sont écartés parfois notablement de la composition du formiate,

pour se rapprocher de celle de l'acétate. C'est ce que montrent les analyses suivantes, exécutées sur la totalité des sels de baryte :

	C.	D.	Formiate.	Acétate.
C	13,0	14,4	10,6	17,5
H	2,1	5,1	0,9	2,2
Ba	53,2	53,3	60,3	49,8

De là une nouvelle preuve de la modification apportée à la réaction par les conditions de la distillation.

Les acides volatils paraissent surtout accrus sous l'influence de l'acide sulfurique (Exp. B comparée à A, de durée analogue. Exp. D comparée à A).

L'acide humique est produit simultanément, au contraire, en dose presque égale, dans les conditions des essais.

La dose de l'acide formique obtenue dans l'expérience B surpasse même celle des expériences de durée analogue, faites en tubes scellés; tandis que celle de l'acide humique, dans la même expérience, n'a guère atteint que le tiers.

L'acide sulfurique étendu a déterminé une formation plus rapide d'acides volatils que l'acide phosphorique, dans des conditions comparables.

L'acide carbonique a été à peu près le même dans les quatre derniers essais.

Ces variations indiquent qu'il se produit à la fois diverses réactions congénères et telles que les éléments du glucose passent de l'une à l'autre, sous l'influence de modifications légères dans les conditions des phénomènes.

Au point de vue de leur enchaînement, il est utile de rechercher si les produits d'une réaction donnée, une fois formés, peuvent se changer en les produits d'une autre.

Nous avons déjà établi, à cet égard (p. 373), que la formation de l'acide humique n'est pas consécutive à celle de l'acide lévulique. Nous avons cru utile de faire la même

recherche pour la formation de l'acide carbonique; c'est-à-dire de rechercher si la production plus considérable de ce composé, dans les conditions de la distillation (à 110°-120°), pourrait être attribuée à une décomposition de l'acide lévulique.

On a donc chauffé ensemble $5^{gr},58$ de cet acide et $53^{gr},3$ du PO^4H^3 avec 200 centimètres cubes d'eau.

On a opéré par distillation lente, dans l'hydrogène, au bain d'huile (120°), en renouvelant l'eau à mesure. Au bout de vingt-quatre heures, il s'était dégagé $0^{gr},2038$ de CO^2, c'est-à-dire 3,65 centièmes; il n'y avait ni furfurol, ni acide formique, ni matière noire. En fait, la dose d'acide carbonique ainsi obtenue est trois fois plus petite que celle fournie par le même poids de glucose aux dépens de l'acide lévulique. Dès lors, elle serait sept à huit fois plus petite pour le poids même d'acide lévulique qui dérive de ce glucose, dans les expériences faites en tube scellé.

Il paraît donc que la forte production de l'acide carbonique observée aux dépens du glucose, lorsqu'on opère par distillation, n'est pas attribuable, au moins pour la majeure partie, à une décomposition consécutive de l'acide lévulique.

QUATRIÈME PARTIE

Isomères du glucose.

Les autres sucres se comportent d'une manière analogue au glucose ordinaire, et fournissent également de l'acide carbonique, sous l'influence des acides étendus. On se bornera à présenter les résultats suivants, obtenus par distillation, dans un courant d'hydrogène, au bain d'huile vers 120°, après quatre cent soixante-quinze heures de chauffe.

On a opéré avec 5 grammes environ de divers sucres et un mélange de 55gr,88 PO^4H^3 et 200 centimètres cubes d'eau. Les résultats sont rapportés à 100 grammes de sucre.

	Lévulose cristallisé.	Galactose cristallisé.	Maltose.	Glucose ordinaire (dextrose) (278h).
	gr.	gr.	gr.	gr.
CO^2	7,3	6,8	6,7	9,3
Acide humique	14,7	10,4	9,4	9,6
Furfurol	0,46	0,56	0,35	0,43

En présence de 25 centimètres cubes d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, HCl, à 12,5 centièmes, en tubes scellés chauffés à 100°, pendant vingt-quatre heures, on a obtenu :

	Lévulose cristallisé.	Galactose cristallisé.	Maltose.	Glucose ordinaire (dextrose) (278h).
	gr.	gr.	gr.	gr.
CO^2	0,29	1,0	0,4	»
CO	0,10	0,3	0	»
CH^2O^2,	8,1	9,4	10,0	»
Acide humique	14,6	9,3	7,1	8,5

La formation d'une dose considérable d'acide carbonique aux dépens des sucres, dans ces conditions, est donc un phénomène constant, et les proportions fournies par les différents glucoses, au bout d'un temps suffisant, sont voisines. Elles représentent un vingtième environ du carbone du glucose, dose assez élevée pour répondre à une réaction accomplie sur une fraction considérable de matière.

Il résulte encore de ces essais qu'il y a formation du furfurol, à petite dose, il est vrai, mais constante : aussi bien avec le lévulose cristallisé et le galactose, qu'avec le glucose ordinaire et le maltose.

Cette production, surtout avec le galactose, ne paraît dès lors pas susceptible d'être attribuée à l'existence de petites quantités de pentoses, ou de leurs dérivés, dans les sucres

mis en expérience, ainsi qu'on l'a supposé quelquefois. Une telle hypothèse ne paraît pas d'ailleurs de mise pour le saccharose pur, qui donne lieu à la même production.

Nous avons vérifié les observations de MM. Tollens et Grote sur la formation de l'acide humique avec le lévulose, plus abondante dans un temps donné qu'avec les autres glucoses. Mais nous avons reconnu qu'il n'y a point à cet égard de différence absolue : l'écart étant attribuable à la vitesse inégale de la réaction, c'est-à-dire à une décomposition plus rapide du lévulose, laquelle s'observe dans beaucoup d'autres circonstances.

Une preuve rigoureuse à cet égard est donnée par l'action de l'acide chlorhydrique concentré. En effet, voici des observations faites avec 1 gramme de chaque sucre et 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, en solution aqueuse saturée, dans des tubes remplis avec le même corps gazeux, scellés, puis chauffés à 100° pendant vingt-quatre heures.

	Lévulose.	Galactose.	Maltose.	Glucose ordinaire (dextrose).
	gr.	gr.	gr.	gr.
CO^2	1,53	1,20	1,04	1,3
CO	3,10	3,26	3,05	2,8
CH^2O^2	0,0	1,0	1,3	0,4
Acide humique	56,4	49,3	54,7	54,3

Ces résultats sont, d'une manière générale, analogues à ceux que fournit le glucose ordinaire.

Ainsi, en présence de l'acide chlorhydrique concentré, presque tout le carbone des sucres passe à l'état d'acide humique.

En résumé, les glucoses étant formés par l'accumulation synthétique de plusieurs molécules simples d'aldéhyde méthylique, successivement combinées, constituent des sys-

tèmes peu stables : ce qui s'explique d'après les recherches de l'un de nous sur leur chaleur de formation. Les glucoses envisagés comme hydrates de carbone, étant endothermiques, ils tendent à éprouver aisément diverses réactions simultanées, qui peuvent se rattacher à trois directions principales.

1° Les glucoses se polymérisent, en dégageant de la chaleur, comme nous l'avons prouvé dans nos études sur la chaleur de formation de l'acide humique (1). Ce dégagement de chaleur résulte de la réunion de plusieurs molécules en une seule, et de la formation de composés stables, tels que l'eau. Ainsi se forment la glucosane et l'acide humique.

La formation de ce dernier acide est, nous venons de le montrer, le phénomène principal et presque unique dans la réaction de l'acide chlorhydrique en solution saturée sur les glucoses, à 100°.

2° Sous l'influence des acides étendus se forment les acides lévulique et formique, objets d'études approfondies de la part des chimistes distingués dont nous avons rappelé les recherches au début de ce chapitre.

$$C^6H^{12}O^6 = C^5H^8O^3 + CH^2O^2 + H^2O.$$

C'est encore là une réaction exothermique, laquelle dégage $+ 37^{Cal}$ dans l'état dissous, comme l'établissent nos mesures. Nous avons établi d'ailleurs qu'elle est indépendante de la formation de l'acide humique.

L'acide formique qui apparaît ici peut être regardé comme répondant à la séparation du carbone de la dernière des molécules d'aldéhyde méthylique, génératrices du glucose ; séparation accompagnée d'une désoxydation du système

(1) *Ann. de Ch. et de Phys.*, 6e série, t. XXV, p. 409, 411.

dérivé des cinq autres, une partie de leur oxygène concourant à constituer l'acide formique.

3° La séparation d'oxygène qui engendre l'acide formique peut même aller plus loin et changer la dernière molécule méthylique en acide carbonique. Cette réaction a lieu dans tous les cas. Elle s'opère sur une proportion notable de matière, surtout sous l'influence d'une distillation lente et d'une température supérieure à 100°.

L'un de nous a montré, d'ailleurs, avec quelle facilité l'acide formique pur peut se dédoubler en acide carbonique et hydrogène (1). Ce dernier élément est éminemment susceptible de se fixer sur les composés présents, comme le montre la préparation de l'alcool allylique, au moyen de la glycérine et de l'acide oxalique; rappelons encore la transformation des acides en aldéhydes sous l'influence des formiates, par la méthode de Piria.

Une réaction de ce genre s'accomplit d'ailleurs en fait, lors de la formation de l'acide humique, pour y fixer quelque dose d'hydrogène (2).

On remarquera cette tendance de la dernière molécule aldéhydique génératrice des glucoses, à se séparer sous la forme d'acide formique, ou d'acide carbonique.

C'est à une séparation analogue que doit être attribuée, à notre avis, la formation de petites quantités de furfurol, observées dans la distillation des divers sucres en présence des acides. Ce furfurol étant, comme on sait, caractéristique des pentoses, sa présence semble indiquer que quelque trace de ceux-ci tend à être régénérée directement dans la décomposition des hexoses, autrement dit glucoses.

Rappelons encore que les phénomènes de fermenta-

(1) *Ann. de Ch. et de Phys.*, 4e série, t. XIII, p. 141, et t. XVIII, p. 27, 41.
(2) *Idem*, 6e série, t. XXV, p. 411.

tion qui décomposent les sucres en alcool et acide carbonique sont demeurés jusqu'ici inexpliqués, au point de vue des théories chimiques : l'étude de la production de doses considérables d'acide carbonique aux dépens des sucres, sous l'influence des réactifs minéraux, mérite à cet égard une attention particulière.

CHAPITRE VI

RECHERCHES SUR L'ARABINOSE (1)

Nos recherches sur les glucoses réclamaient, comme complément nécessaire, des études comparatives sur l'arabinose. En effet, tandis que les premiers corps sont des hexoses, $C^6H^{12}O^6$, dérivés de 6 molécules CH^2O, réunies par des voies diverses, comme l'a montré M. Fisher, l'arabinose constitue un type de pentose, $C^5H^{10}O^5$, dérivé de 5 molécules semblables. Les pentoses, d'ailleurs, sont caractérisés par leur transformation régulière, sous l'influence des acides étendus, en furfurol, qui en représente un anhydride

$$C^5H^{10}O^5 = C^5H^4O^2 + 3H^2O.$$

Dans cette réaction, le furfurol est formé, d'après les mesures de MM. Berthelot et Rivals (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. VII, p. 37), avec une absorption de chaleur presque nulle. En effet, l'arabinose et le furfurol sont également représentés dans leur composition par du carbone uni aux éléments de l'eau, constituant des composés endothermiques, mais avec une absorption de chaleur presque identique; car elle est égale à — 86 Calories pour l'arabinose, à — 88 Calories pour le furfurol.

Nous avons étudié spécialement l'action de l'eau pure et celle des acides diversement concentrés sur l'arabinose et

(1) En commun avec M. André (1897).

sur le furfurol, soit en tubes scellés, soit par distillation. Nous avons recherché et dosé la matière humique, le furfurol, l'acide formique et l'acide carbonique ; ces derniers corps se formant en proportion notable avec l'arabinose, aussi bien qu'avec les glucoses, surtout dans les conditions de distillation lente.

Les méthodes d'expérience et d'analyse sont les mêmes que dans le Chapitre précédent.

I. — Arabinose et eau.

1. Une solution étendue d'arabinose, distillée avec précaution à 100°, en évitant toute surchauffe locale des parois des vases, n'a fourni aucune trace de furfurol, dans une expérience qui a duré trois heures; la liqueur restant étendue à la fin de l'expérience. Les moindres traces de furfurol sont faciles à reconnaître par les réactions colorées de la phénylhydrazine.

2. Au contraire, l'arabinose, chauffée avec de l'eau à 200°, en tubes scellés, pendant cinq heures, a fourni dans deux essais : 29,2 et 30,5 centièmes de furfurol ; c'est à peu près la moitié de la quantité théorique. On voit que la déshydratation a lieu, même en présence de l'eau en excès, et sans le concours des acides.

Ainsi, lorsqu'on chauffe sur une flamme une solution étendue d'arabinose dans un tube ouvert, ou dans une cornue, sans prendre la précaution d'éviter les surchauffes locales, susceptibles de se produire vers la surface du liquide, il arrive parfois qu'on observe la présence de traces de furfurol dans les vapeurs émises par le liquide. Mais ce phénomène, on le répète, n'a pas lieu quand on opère le chauffage des tubes ou cornues au sein d'un bain-marie, à 100°.

II. — Arabinose et acides. — Tubes scellés.

1. 1 gramme d'arabinose et 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, en solution aqueuse saturée, ont été placés dans un tube; le tube a été rempli de gaz chlorhydrique, scellé à la lampe, puis chauffé à 100°, pendant vingt-quatre heures. On a obtenu :

	gr.		Centièmes.
CO^2	= 0,0112	soit	1,12
CO	= 0,0160	»	1,6
CH^2O^2	= 0,010	»	1,0
Matière humique	= 0,5537	»	55,37
Furfurol nul.			

La matière noire renferme les 92 centièmes du carbone de l'arabinose.

L'arabinose se comporte donc, en présence de l'acide chlorhydrique saturé, comme les glucoses étudiés dans le précédent Chapitre.

Le composé humique ainsi obtenu offrait sensiblement la même composition centésimale que l'acide humique dérivé des sucres, avec une légère différence sur l'hydrogène.

Cette composition est aussi la même que celle du produit polymérisé qui résulte de la condensation spontanée du furfurol (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. VII, p. 38) et que celle du produit dérivé du glucose soumis à l'influence des acides; sauf un excès d'hydrogène de 0,4 centième environ dans ce dernier (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6 série, t. XXV, p. 567).

La chaleur de combustion de ces deux produits, rapportée au même poids de carbone, tel que 1 gramme, ne diffère pas notablement; car nous l'avons trouvée égale à $9^{Cal},357$ pour l'acide humique dérivé des sucres, et à $9^{Cal},200$ pour le composé dérivé du furfurol. En tenant compte de l'hydrogène

excédant du premier, comme s'il était libre, on est ramené à $9^{Cal},17$: ce qui montre que la réserve d'énergie par rapport au système carbone et eau, est sensiblement la même dans les deux cas.

En d'autres termes, la polymérisation qui engendre les matières humiques, dans un cas comme dans l'autre, ne répond qu'à un faible dégagement de chaleur, la matière humique retenant la majeure partie de l'énergie de ses générateurs. Nous avons signalé une relation du même ordre pour le carbone dérivé des matières organiques, comparé avec le carbone diamant.

Ce sont là des circonstances capitales dans l'étude des transformations des hydrates de carbone.

2. 1 gramme d'arabinose et 2 centimètres cubes d'une solution chlorhydrique, à 12,3 centièmes, ont été placés dans un tube; on y a fait le vide, on l'a scellé et chauffé à 100°, pendant vingt-quatre heures. On a obtenu :

	gr.		Centièmes.
CO^2	= 0,012	ou	1,2
CO, traces presque insensibles.....			
CH^2O^2	= 0,034	ou	3,4
Furfurol	= 0,003	ou	0,3
Matière humique	= 0,456	ou	45,6
Acides organiques fixes et matières extractives	= 0,129	ou	12,9

La dose de matière noire est cinq fois aussi forte que celle de l'acide humique obtenu au moyen du glucose (8,3 centièmes), dans les mêmes conditions.

L'acide volatil (3,4 centièmes) existe dans les deux cas, mais en proportion un peu plus forte (4,9) avec le glucose.

3. Arabinose, $3^{gr},290$; PO^4H^3, 18,82; eau, $19^{gr},5$. Tubes scellés. On y fait le vide; 100°.

Voici les résultats des analyses exécutées : (1) après cent soixante-huit heures de chauffe; (2) après six cent une

heures consécutives; le tout réduit à 100 parties.

	1.	2.
CO^2	1,7	2,
CO	[illegible]	0,45
CH^2O^2	4,0	4,1
Acide fixe, séparable par l'éther de sa dissolution aqueuse	•	2,0
Matière noire	[illegible],7	54,5

D'après ces nombres, la réaction était terminée au bout de cent soixante-huit heures. La matière noire renferme les 92 centièmes du carbone de l'arabinose; les autres principes dosés, 3 centièmes environ. La perte ne surpasse donc pas 5 centièmes.

Nous avons reconnu qu'une partie de cette perte est représentée par un produit volatil neutre, distinct du furfurol et susceptible de réduire le nitrate d'argent ammoniacal.

4. La gomme arabique mélange de principes divers, dont quelques-uns correspondent à l'arabinose, ayant été chauffée à 100°, le même temps, avec une dose semblable d'acide chlorhydrique, également concentré, a fourni beaucoup plus d'acide carbonique, avec une proportion pareille d'acide formique; soit pour 100 parties :

CO^2	5,3
CO	0,024
CH^2O^2	3,3
Furfurol	1,12
Matière noire	37,1
Acides fixes et matières extractives	31,0

5. La même gomme, chauffée avec une solution aqueuse

(1) Composition du sel Ba :

	Trouvée.	Formiate.
C	10,9	10,6
H	1,06	0,9
Ba	59,6	60,3

saturée d'acide chlorhydrique, HCl, en tube scellé, à 100°, pendant vingt-quatre heures, a fourni en centièmes :

CO^2	2,7
CO	1,1
Matière noire	54,7

Cette réaction répond à celles de l'arabinose et du glucose, dans les mêmes conditions.

6. Nous avons cru utile de soumettre aux mêmes réactions le furfurol, afin de vérifier pourquoi sa formation — si abondante quand on procède par distillation — est, au contraire, tellement réduite en vases scellés. En fait, cela tient à sa polymérisation sous l'influence des acides.

Tube scellé, furfurol pur, avec une solution aqueuse saturée d'acide chlorhydrique, HCl, pendant vingt-quatre heures, à 100°; on a obtenu, pour 100 parties :

CO^2	0,66
CO	1,3
Furfurol	0
CH^2O^2 et acides volatils	1 à 2 centièmes.
Matière noire	85,3

Deux choses sont à noter ici : la destruction complète du furfurol, et la production d'une dose notable d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

7. Le furfurol pur, chauffé de même à 100°; en tube scellé, avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, HCl, à 12,3 centièmes, pendant vingt-cinq heures, a fourni en centièmes :

CO^2	0,15
CO	0,02
Acide volatil	Petite quantité
Furfurol	0,10
Matière noire	82,7

On voit avec quelle facilité se forme la matière noire aux dépens du furfurol, même avec un acide étendu.

8. Le furfurol pur, chauffé avec douze fois son poids d'acide phosphorique pur, PO^4H^3, à 100°, pendant vingt-quatre heures, dans un tube scellé, où l'on a fait le vide. On a obtenu, en centièmes :

CO^2	1,0
CO	1,3
CH^2O^2 et acide volatil	0,5 environ

9. Le furfurol pur, chauffé avec un peu d'eau à 200° pendant cinq heures, en tube scellé, s'est détruit pour moitié environ, avec formation de matière noire.

III. — Arabinose et acides. — Distillation.

1. L'expérience a été exécutée, comme celles des glucoses (voir plus haut), en distillant l'arabinose (5 grammes) avec de l'acide phosphorique étendu (55gr,88 PO^4H^3 et 200 grammes d'eau) au bain d'huile, dans un courant d'hydrogène, avec réfrigérant descendant, l'eau étant renouvelée à mesure. Elle a duré cinq cent quatre-vingt-dix heures :

	h.	CO^2 gr.	Furfurol. gr.
Après	34	0,0201	0,4366
Puis	32	0,0158	0,3252
»	45	0,0218	0,3168
»	50	0,0322	0,1752
»	52	0,0282	0,2016
»	51	0,0323	0,1260
»	53	0,0324	0,1236
»	51	0,0243	0,0598
»	50	0,0214	0,0428
»	90	0,056	0,112
»	80	0,0218	0,0436
	590	0,2999	1,9632

D'après ces nombres, le dégagement de l'acide carbonique se prolonge indéfiniment, sans qu'on puisse le ramener à une

loi bien régulière; circonstance attribuable aux intermittences de refroidissement.

Cependant, en somme, il s'en dégage $0^{gr},0007$ par heure, au début, et $0^{gr},0003$, vers la fin.

En tout, on a obtenu $0^{gr},300$ d'acide carbonique; soit 6 centièmes, poids comparable à celui que nous avons observé avec les glucoses, dans des conditions analogues. La matière humique produite simultanément a été perdue par accident.

La formation du furfurol aux dépens de l'arabinose est notable, conformément à ce que l'on sait déjà; mais elle est également progressive et elle se ralentit, avec le temps, jusqu'à devenir presque insensible : soit $0^{gr},0128$ par heure, au début, et $0^{gr},00054$; c'est-à-dire que l'action a été vingt-cinq fois plus lente à la fin. Ces nombres correspondent d'ailleurs au décroissement du poids de l'arabinose, lequel avait à peu près disparu à la fin. Aussi le résidu du ballon, distillé rapidement, n'a-t-il plus fourni de furfurol.

Dans les conditions de distillation lente où nous nous sommes placés, le furfurol représentait en poids 40 centièmes de l'arabinose, soit 67,5 centièmes d'arabinose transformé, en tenant compte de l'eau éliminée. Une distillation brusque en produit un peu davantage, et l'on en a même signalé jusqu'à 50 centièmes; nous n'avons pas réussi jusqu'ici à dépasser 44 centièmes.

En tout cas, on n'obtient pas une transformation complète, à cause de la formation des produits simultanés, acide carbonique, acides volatils, matière humique, etc.

2. L'essai suivant a été exécuté avec une liqueur plus concentrée au début (arabinose $5^{gr},309$; PO^4H^3 $71^{gr},7$; + eau, q. s.; le tout = 110 centimètres cubes).

Un thermomètre, plongé dans la dissolution, pendant qu'elle était chauffée au bain d'huile, n'a pas dépassé 105°.

L'expérience a duré cent dix heures. On a remplacé à mesure, volume à volume, l'eau distillée, ce qui a permis d'en recueillir 1700 centimètres cubes.

On s'est attaché à examiner la matière noire et les acides volatils.

L'acide carbonique s'élevait au commencement, par heure, à $0^{gr},0030$, à la fin à $0^{gr},00012$. On en a recueilli en tout 2,1 centièmes du poids de l'arabinose au bout de cent dix heures; au lieu de 1,2 dans l'expérience précédente, exécutée dans des conditions de dilution plus forte. Cependant, cette dernière avait fini par donner 6 centièmes d'acide carbonique, au bout de cinq cent quatre-vingt-dix heures.

La matière humique formait les 18,8 centièmes du poids de l'arabinose :

Le furfurol, recueilli pendant vingt-quatre heures, au début	25,2	26,1
Le furfurol, recueilli pendant trente-sept heures consécutives	0,9	

A la fin, il ne restait plus d'arabinose.

Les acides volatils qui accompagnaient le furfurol ont été changés en sel de baryte. D'après l'analyse élémentaire de ces derniers, ils représentaient un mélange beaucoup plus riche en carbone que l'acide formique et surpassant même à cet égard l'acide acétique : résultat assez différent de celui qui a été obtenu à 100°, en tube scellé, sans distillation (p. 390).

Il est facile de déduire de cette analyse le poids de ces acides : il représentait environ 5 centièmes du poids de l'arabinose. Il restait d'ailleurs une proportion sensible d'acides organiques fixes dans le ballon.

En résumé, l'arabinose, soumis à l'influence des acides

étendus, donne lieu à trois ordres de réactions simultanées, savoir :

1° La formation du furfurol, par distillation, déjà étudiée par de nombreux observateurs; laquelle différencie, au moins par sa proportion considérable, les pentoses des glucoses proprement dits ;

2° La formation de l'acide humique, surtout en vases clos : formation presque totale, avec les uns comme avec les autres, en présence des acides concentrés ; mais qui le devient avec l'arabinose bien plus facilement qu'avec les glucoses, même avec des acides plus étendus ;

3° La formation lente de l'acide carbonique, surtout marquée par distillation lente, et qui devient alors assez abondante pour constituer une nouvelle propriété, commune aux glucoses proprement dits et aux pentoses.

CHAPITRE VII

SUR LES TRANSFORMATIONS DES SUCRES ET SUR L'ACIDE LÉVULIQUE (1)

PREMIÈRE PARTIE

Autrefois, le seul dédoublement régulier qui eût été étudié pour les sucres, et pour le glucose en particulier, était la formation de l'alcool

$$C^6 H^{12} O^6 = 2 C^2 H^6 O = 2 CO^2,$$

formation provoquée au contact d'une cellule vivante, la levure de bière. Depuis, on a découvert plusieurs autres dédoublements non moins simples, tels que la production de l'acide lactique

$$C^6 H^{12} O^6 = 2 C^3 H^6 O^3,$$

également développée sous l'influence d'un être vivant, mais que nous savons aussi pouvoir être provoquée par la réaction purement chimique d'un alcali.

L'influence des acides étendus détermine un troisième dédoublement, différent des précédents, et qui donne naissance à l'acide lévulique

$$C^6 H^{12} O^6 = C^5 H^8 O^3 + CH^2 O^2 + H^2 O.$$

dédoublement comparable par sa simplicité avec celui qui

(1) En collaboration avec M. André.

donne naissance à l'alcool ; sauf cette différence qu'il s'accomplit dans des conditions purement chimiques et sans le concours d'aucun ferment animé. Nous avons cru utile de comparer le travail thermochimique accompli dans ces diverses réactions, et nous sommes arrivés à quelques rapprochements intéressants.

Pour cela, il fallait d'abord mesurer la chaleur de formation de l'acide lévulique ; nous y avons joint celle de l'anhydride ou lactone, qu'il engendre lorsqu'il est soumis à une distillation lente. Voici les résultats observés :

Acide lévulique : $C^5H^8O^3 = 116$, cristallisé.

On a mesuré la chaleur de combustion dans la bombe calorimétrique. Les poids employés ont été

$$1^{gr},0344 \quad \text{et} \quad 1^{gr},0200.$$

Pour prévenir toute absorption d'humidité pendant les pesées, en raison du caractère très hygrométrique de l'acide lévulique, on a pris soin d'enfermer ce corps dans de petits sacs de collodion, préparés conformément à l'artifice décrit dans le *Traité pratique de Calorimétrie* de l'un de nous. La chaleur de combustion de ce petit sac a été déduite.

Voici les résultats observés :

Chaleur de combustion, à volume constant, rapportée à 1 gramme :

	Cal.
	4980,7
	4969,8
Moyenne.......	4975,2

d'où

	Cal.
Pour le poids moléculaire.....	+ 577,1 à volume constant.
	+ 577,4 à pression constante.
Chaleur de formation par les éléments....................	+ 170,1
L'acide dissous répond à......	+ 166,5
L'acide liquide répond à.......	+ 167,9

Anhydride liquide, lactone ou oxyde lévulique : $C^5H^6O^2 = 98$.

La composition du corps sur lequel nous avons opéré a été contrôlée par l'analyse. On a préparé ce corps en soumettant l'acide lévulique à une distillation extrêmement lente : de telle façon que chaque opération, exécutée sur 30 grammes, durât trois heures environ. On s'arrête dès que la matière commence à s'altérer. On réunit les produits de plusieurs opérations. On en sépare l'eau, qui a passé simultanément, à l'aide d'un entonnoir à robinet. On agite avec une solution concentrée de carbonate de potasse, puis avec un volume d'eau égal à celui du liquide insoluble. On filtre sur papier et l'on distille au thermomètre 180-210°. Le produit ainsi obtenu offre la composition de l'anhydride :

	Trouvé.	Calculé.
C	61,1	61,2
H	6,2	6,1

Il se dissout dans la potasse étendue et tiède, par une agitation prolongée.

D'après M. Wolf (1), ce corps serait un mélange de deux isomères.

Deux combustions ont été faites dans la bombe calorimétrique, sur le produit, pesé simplement dans une petite capsule de platine, enfermée d'ailleurs dans un vase clos pendant la pesée.

Poids employés : 1gr,1175 et 1gr,1135

Voici les résultats obtenus :

Chaleur de combustion à volume constant, pour 1 gramme :

	Cal.
	6110,1
	6114,0
Moyenne.	6112,0

(1) [An]nalen der Liebig, t. CCXXIX, p. 249; 1885.

Soit

	Cal.
Pour le poids moléculaire...	+ 599,2 à volume constant. + 599,5 à pression constante.
Chaleur de formation par les éléments......	+ 79,0

Si l'on y ajoute la chaleur de formation de l'eau liquide H^2O, soit 69 Calories, on trouve le nombre + 146 Calories; lequel, comparé à + 167^{Cal},9, conduit à la valeur + 19^{Cal},9, pour la chaleur dégagée par l'hydratation de l'anhydride.

$$C^5H^6O^2 \text{ liquide} + H^2O \text{ liquide} = C^5H^8O^3 \text{ liquide} \ldots \quad + 19^{Cal},9.$$

C'est là une valeur considérable et supérieure à la chaleur d'hydratation de la plupart des anhydrides organiques. Cependant l'olide lévulique, mis en présence de la soude étendue, ne s'y dissout pas instantanément. La réaction, d'abord assez rapide, se prolonge indéfiniment.

L'effet thermique, tel qu'il a été mesuré dans le calorimètre, conduirait, après diverses corrections, à une valeur de + 13^{Cal},3 environ : valeur qui n'offre pas une certitude suffisante, à cause du caractère incomplet de la réaction. Nous préférons le chiffre déduit des chaleurs de formation.

Il serait intéressant de comparer la chaleur de formation de cet olide avec celle d'un acide isomère, $C^5H^6O^2$. A défaut de l'étude thermique d'un tel acide, prenons la chaleur de formation d'un homologue, l'acide sorbique, $C^6H^8O^2$ et retranchons, en suivant la règle ordinaire, la valeur 5,9; nous trouvons ainsi + 115 Calories, valeur qui surpasse de + 26 Calories la chaleur de formation de l'olide lévulique.

Ainsi l'existence d'une fonction acide tend, comme d'ordinaire, à accroître la chaleur de formation du composé isomérique.

Dans la préparation de l'olide lévulique, si la distillation est conduite sans ménagement, l'acide lévulique passe en partie inaltéré. Mais on obtient aussi des liquides de composition intermédiaire, qui ne sont pas de simples mélanges d'acide et d'anhydride. Par exemple, un produit ainsi préparé a fourni à l'analyse

C............ 57,8, H............ 6,6;

ce qui répondrait sensiblement à un mélange d'un tiers d'acide et de deux tiers d'anhydride. On a essayé de contrôler ce résultat d'après un essai acidimétrique, exécuté par l'addition progressive d'une solution titrée de soude au moyen d'une burette graduée ; le composé étant agité en même temps avec 100 fois son poids d'eau environ. La phtaléine était employée comme colorant. Or le titre acide trouvé répondait à 15 centièmes seulement d'acide lévulique libre. Ceci accuse l'existence de composés particuliers. Peut-être ces composés se forment-ils aussi de préférence à l'acide lévulique, lorsqu'on attaque l'anhydride à froid par un alcali.

Quoi qu'il en soit, d'après ces résultats, la formation de l'acide lévulique au moyen du glucose, dans l'état de dissolution et conformément à l'équation

$C^6H^{12}O^6$ dissous = $C^5H^8O^3$ dissous
+ CH^2O^2 diss. + H^2O, dégage........ $+36^{Cal},7$

Comparons ce chiffre avec la chaleur dégagée dans les autres dédoublements du glucose.

D'après les chaleurs de formation déterminées par l'un de nous, la transformation du glucose dissous en alcool dissous et acide carbonique gazeux

$C^6H^{12}O^6$ dissous = $2\,C^2H^6O$ dissous
+ $2\,CO^2$ gaz, dégagerait................. $+35^{Cal},0$

De même, le changement du glucose en acide lactique

$C^6H^{12}O^6$ dissous = 2 $C^3H^6O^3$ dissous + 320,8 — 300,4... + 20^{Cal},4 (1).

On voit par ces nombres que les trois dédoublements du glucose les mieux connus répondent à des valeurs thermiques voisines. En outre, et c'est là un caractère fondamental, ils sont tous trois exothermiques ; c'est-à-dire qu'ils résultent chacun d'un certain cycle de réactions, dont l'accomplissement final n'exige la consommation d'aucune énergie étrangère.

Il en est de même du changement (théorique) du glucose en acide acétique

$C^6H^{12}O^6$ dissous = 3 $C^2H^4O^2$ dissous, dégagerait. + 51^{Cal},8.

Nous pourrions encore citer l'équation suivante :

$C^6H^{12}O^6$ dissous = $C^4H^8O^2$ acide butyrique dissous
+ 2 CH^2O^2 acide formique dissous..... + 32^{Cal},2.

Lors de la fermentation butyrique, l'acide formique dissous est remplacé, dans cette équation, par de l'acide carbonique et de l'hydrogène, soit pour

C^2O^4 dissous + $2H^2$ gaz.................. + 29^{Cal},2

Observons que la synthèse du glucose au moyen de l'aldéhyde méthylique, synthèse accomplie par M. Fisher, à l'aide d'une série connue de réactions :

6 CH^2O dissous = $C^6H^{12}O^6$ dissous, dégagerait..... + 57^{Cal},6;

en admettant, d'après les expériences faites par M. Delépine dans le laboratoire du Collège de France, le chiffre

(1) La chaleur de formation de l'acide lactique par les éléments est 160,4. — Le chiffre 167,4 indiqué dans ma Thermochimie résulte d'une faute d'impression.

+ 40^{Cal},4 pour la chaleur de formation par les éléments de l'aldéhyde méthylique dissous. Il résulte de là que le dédoublement du glucose en aldéhyde méthylique serait endothermique et absorberait -57^{Cal},6. Il contraste dès lors complètement avec les trois dédoublements exothermiques du glucose, attendu qu'il exigerait le concours d'énergies étrangères.

C'est sans doute en raison de sa génération au moyen de groupements aldéhydiques, que la molécule du glucose se comporte comme éminemment mobile et susceptible de se scinder facilement, et dès le voisinage de la température ordinaire, en plusieurs sens différents. Ses atomes constituants d'hydrogène et d'oxygène oscillent entre plusieurs centres de carbone (1); de telle sorte que la réaction qui s'accomplit dépend de l'agent déterminant mis en jeu et des combinaisons transitoires, dont il devient l'intermédiaire. Dans tous les cas, il s'agit d'agents purement chimiques, comme le montrent la production de l'acide lévulique et celle de l'acide lactique.

Nous n'avons jamais cessé de penser qu'il dût en être de même de la production de l'alcool; la cellule vivante qui y intervient n'étant pas le véritable agent spécifique de la réaction (2), mais ayant pour rôle de sécréter cet agent spécifique.

Cette opinion, que j'avais présentée autrefois à l'occasion de la découverte du ferment soluble inversif du sucre de canne, rallie aujourd'hui la plupart des physiologistes qui s'occupent des maladies infectieuses, et elle est conforme

(1) Sur cette théorie des liaisons mobiles et des phénomènes dynamiques correspondants, voir les recherches de M. Berthelot (*Annales de* [illegible] *et de Chimie*, 5e série, t. VI, p. 457; 1875; — et *Bulletin de la* [illegible]*mique*, 2e série, t. XXIII, p. 202 et 340; 1875).

[illegible]*ie organique fondée sur la synthèse*, t. II, p. 619 et 653; 1860.

aux études que nous exposons aujourd'hui sur les dédoublements du glucose.

DEUXIÈME PARTIE

Sur la volatilité de l'acide lévulique.

L'acide lévulique, $C^5H^8O^3$, est l'un des produits les plus simples du dédoublement des hydrates de carbone,

$$C^6H^{12}O^6 = C^5H^8O^3 + CH^2O^2 + H^2O.$$

En l'étudiant, dans le cours de nos études sur la végétation, nous avons observé divers faits, essentiels à connaître dans les études analytiques où ce corps intervient, et qui concernent sa volatilité apparente. Nous avons opéré avec un acide acheté chez Kahlbaum, déjà pur; nous l'avons rectifié de nouveau et obtenu sous une forme bien cristallisée. Dans cet état définitif, c'était un corps très pur, comme nous l'avons vérifié spécialement d'après son analyse élémentaire et ses propriétés.

On sait que le point d'ébullition de l'acide lévulique est indiqué à 239°; ce qui répondrait, d'après les analogies, à une tension de vapeur excessivement petite à la température ordinaire. Un essai, fait vers 100°, semble confirmer cette induction. En effet, 1 gramme d'acide lévulique dissous dans 50 grammes d'eau et évaporé à sec au bain-marie, au bout de quelques heures, a perdu seulement 1 centième de son poids : ce qui montre qu'il n'est entraîné par la vapeur d'eau qu'en faible proportion.

Ce produit a été placé dans une cloche, au-dessus de gros morceaux de chaux vive, et l'on a fait le vide dans la cloche à quelques millimètres. La cloche était maintenue

à la température ordinaire. On a pesé la matière tous les deux jours. Chaque fois, on prenait soin de laisser rentrer lentement dans la cloche, par sa tubulure, de l'air absolument sec. Puis, la cloche étant détachée et soulevée, on plaçait aussitôt la capsule qui contenait l'acide lévulique dans un appareil de verre complètement clos et dont le poids avait été déterminé à l'avance très exactement. La durée de ces dernières opérations ne surpassait pas quelques secondes, de façon à prévenir l'absorption de l'humidité atmosphérique. On pesait le tout : ce qui fournissait par différence le poids de l'acide lévulique sec. On replaçait alors la capsule sous la cloche, avec les mêmes précautions, et l'on refaisait le vide. En opérant ainsi plusieurs jours de suite, nous avons trouvé que l'acide perdait continuellement de son poids, à peu près proportionnellement au temps :

	gr.
Poids initial	0,9898
Après évaporation très rapide au bain-marie	0,988
Séjour consécutif de 3 jours dans le vide, à la température ordinaire	0,9729
» 7 jours	0,9485
» 10 jours	0,9182
» 14 jours	0,9033

Ainsi, au bout de quatorze jours, la perte s'élevait à 9 centièmes.

La diminution de poids n'est pas exactement proportionnelle au temps, à cause des variations de la température ambiante.

Le résidu, brûlé dans un tube à combustion, a fourni :

		Composition initiale.
C	51,07	51,72
H	6,96	6,89

On reviendra tout à l'heure sur cette analyse, qui indique une perte de carbone.

L'expérience a été reproduite à une température ambiante un peu plus élevée (juin-juillet 1896). On a opéré sur quatre échantillons : deux placés dans le vide, l'un sur la chaux vive, l'autre sur l'acide sulfurique concentré ; deux autres, maintenus à la pression atmosphérique, avec les mêmes agents dessiccateurs.

L'acide lévulique s'est également volatilisé, beaucoup plus lentement sous la pression atmosphérique que dans le vide ; sans doute à cause de la vitesse inégale de la diffusion des vapeurs. En outre, il a disparu sensiblement plus vite dans le vide, en présence de l'acide sulfurique, qu'en présence de la chaux vive ; sans doute à cause de l'absorption plus rapide des vapeurs par le premier agent.

Voici quelques nombres. Sur 100 parties initiales, on a trouvé :

	Vide		Pression ordinaire	
	sur SO^4H^2.	sur CaO.	sur SO^4H^2.	sur CaO.
Après 2 jours.......	98,65	99,11	99,63	99.75
» 27 »	78,94	83,04	98,1	98,0
» 59 »	45,05	63,79	96,8	97,4
» 98 »	15,89	47,55	150 j. 95,9	96,6
» 123 »	»	33,75	»	»

L'analyse des produits restants est surtout digne de remarque. Ces produits étaient cristallins, mais en apparence partiellement liquéfiés. Ils renfermaient, après cinquante-neuf jours :

	Vide.	
	SO^4H^2.	CaO.
C......................	50,10	50,77
H......................	7,09	6,98

Après cent vingt-trois jours sur l'acide sulfurique (vide), on a trouvé à peu près le même chiffre que sur CaO (vide) ; le carbone avait légèrement augmenté

$$C = 51,4; \qquad H = 7,1.$$

Les analyses que nous venons d'exposer concordent à montrer que le produit volatilisé n'a pas la même composition que le produit resté dans la capsule : ce dernier, préparé sur l'acide sulfurique, après cinquante-neuf jours, renfermait 1,62 de carbone en moins et 0,20 d'hydrogène de plus.

Préparé sur la chaux vive, après cinquante-neuf jours, il renfermait 0,97 de carbone en moins et 0,09 d'hydrogène en plus. La différence était déjà marquée dans le même sens au bout de quatorze jours. Mais après cent vingt-trois jours, on se rapprocherait de la composition normale.

De semblables variations sont attribuables à cette circonstance que le phénomène doit dépendre de la résultante de causes multiples, telles que les tensions de vapeur, les vitesses de dissociation ; enfin les vitesses relatives d'absorption des vapeurs des divers corps qui suivent.

Telles sont d'abord, au point de vue statique, les tensions relatives des corps volatils susceptibles de coexister dans ces conditions : soit l'eau, l'anhydride ou olide, $C^5H^6O^2$, les acides lévulique, $C^5H^8O^3$, et oxyvalérique, hydrate du précédent, $C^5H^{10}O^4$. Telles sont ensuite, au point de vue dynamique, les vitesses avec lesquelles se produit, d'une part, la dissociation des anhydrides, olide et acide lévuliques, et d'autre part, l'absorption de la vapeur d'eau et des vapeurs des autres composés, soit par la chaux, soit par l'acide sulfurique. Ce dernier corps surtout doit réagir plus vite, à cause de son état liquide.

Quoi qu'il en soit, les résultats observés après cinquante-neuf jours répondraient aux rapports suivants :

Avec SO^4H^2.................... $C^5H^8O^3 + \frac{1}{4}H^2O$
Avec CaO.................... $C^5H^8O^3 + \frac{1}{7}H^2O$

En d'autres termes, l'acide lévulique tend à se partager

en deux portions d'inégale composition. La portion la plus volatile, formant à peu près la moitié du produit total, répond à $C^5H^8O^3 + \frac{1}{4} H^2O$, avec l'acide sulfurique. C'est, si l'on veut, un mélange d'une partie de l'anhydride connu, $C^5H^6O^2$, et de trois parties de l'acide $C^5H^8O^3$; le mélange complémentaire se serait volatilisé, tout d'abord, à la température ordinaire.

Mais la composition du résidu n'est pas moins remarquable. En effet, l'eau excédante qu'il renferme ne saurait être regardée comme chimiquement libre ; car, dans ce cas, l'acide sulfurique et la chaux auraient dû l'absorber, de préférence même à l'acide lévulique. On doit admettre que cette eau est en réalité entrée en combinaison et qu'elle tend à former un acide $C^5H^{10}O^4$ (dioxyvalérique). Cet acide d'ailleurs, de même que l'acide lévulique, est un acide acétonique, et de tels acides ont une tendance bien connue à éprouver une déshydratation partielle.

L'acide lévulique représenterait le premier anhydride, lactone ou olide, de cet acide dioxyvalérique : anhydride doué lui-même de propriétés acides et susceptible de fournir un second anhydride ou olide $C^5H^6O^2$. C'est ici le lieu de rappeler que l'acide glyoxylique a été regardé tantôt comme répondant à la formule d'un acide dioxyacétique, $C^2H^4O^4$, tantôt comme répondant à la formule $C^2H^2O^3$. Les analyses que nous en avons faites avec M. Matignon (*Annales de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXVIII, p. 140) répondaient à

$$C^2H^2O^3 + 0,787\ H^2O,$$

c'est-à-dire à un acide partiellement déshydraté. Nos recherches sur l'acide humique (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXV, p. 371, 410) ont mis en évidence des résultats du même ordre. Ces phénomènes sont susceptibles d'offrir une grande importance dans les études relatives à la végétation.

[illegible]

[illegible] DES SUCRES

[illegible] la marche [illegible] de la science. Parmi les conséquences de cette [illegible] consiste dans leur aptitude à [illegible] et entre eux [illegible] sous la forme de composés [illegible] : tels sont les saccharoses, genres [illegible] les sucres de canne, que j'ai étudiés et décrits sous les noms de *tréhalose*, *mélézitose*, *mélitose* (1857-1859), ainsi que le composé artificiel correspondant, l'*éthylglucose*, formé par l'association d'une molécule de glucose et de deux molécules d'alcool éthylique.

La théorie indiquait dès l'origine que ce groupe d'éthers doit être fort complexe. Non seulement il peut exister des saccharoses formés par l'association de deux glucoses, tels que le sucre de canne et le tréhalose; mais on connait également l'existence de triglucosides, et ceux-ci peuvent être engendrés de deux manières :

Soit par une nouvelle molécule de glucose, associée avec un diglucoside, tel qu'un saccharose déjà formé à molécules égales, lequel peut fixer une ou plusieurs molécules addi-

tionnelles, en vertu des deux fonctions alcooliques non encore épuisées.

Soit par une molécule de glucose, associée à deux autres molécules, en vertu de la fonction aldéhydique, qui coexiste dans le glucose avec la fonction alcoolique : cette dernière réaction détermine la formation des corps analogues à l'acétal.

Quoi qu'il en soit, ces glucosides trialcooliques, dont l'éthylglucose fournissait un premier exemple, se sont multipliés depuis, et l'on a rapporté à leur type deux des sucres complexes que j'avais découverts autrefois, savoir le mélézitose et le mélitose, ou plutôt son dérivé, le raffinose.

En effet, les sucres que j'avais signalés en 1856 et 1857 ont été retrouvés dans d'autres végétaux. Le tréhalose d'abord a été observé, peu de mois après la publication de mon travail, par Mitscherlich (sous le nom de *mycose*), et plus récemment par M. Muntz, dans un grand nombre de mucédinées.

Le mélézitose a été étudié de nouveau par M. Villiers, qui l'a extrait, sur mes indications, de la manne de l'*Alhagi Maurorum*, puis par M. Alékhine (1). Enfin, le mélitose, ou plutôt le raffinose, a été l'objet de nombreux travaux, sur lesquels je reviendrai tout à l'heure. Par suite de ces recherches, les premières notions qui concernent ces divers sucres ont été perfectionnées, comme il est inévitable dans la Science et comme les faibles quantités de matière et l'imperfection des instruments dont on disposait au début le font aisément concevoir.

J'ai eu moi-même occasion de faire quelques observations nouvelles à cet égard et je demande la permission de les présenter ; les unes concernent une classe nouvelle de dérivés

(1) *Voir Ann. de Ch. et de Phys.*, 6e série, t. XVIII, p. 532.

polyglucosiques, dans lesquels les glucoses, au lieu de former des combinaisons stables, de l'ordre des éthers et des saccharoses, engendrées avec élimination de l'eau constitutive, sont au contraire associés dans l'état de composés de l'ordre des hydrates salins, faciles à dissocier, et que les dissolvants ordinaires, eau et alcool, suffisent à résoudre dans leurs composants. Les autres faits sont relatifs à l'étude individuelle du raffinose, de ses hydrates et de sa fermentation fractionnée.

I. — Glucosates analogues aux hydrates.

J'ai observé un glucosate spécial, dans un flacon renfermant du sucre interverti, préparé il y a une trentaine d'années, avec un soin tout particulier, lors de mes anciennes recherches sur les sucres. Le liquide sirupeux obtenu tout d'abord s'était rempli peu à peu de groupes sphéroïdaux de cristaux rayonnés, de même apparence que le glucose ordinaire, avec lequel on les a probablement confondus en général. Cependant le corps que j'ai obtenu ne lui est pas identique.

J'ai séparé ces cristaux et je les ai déposés sur du papier buvard, pour les débarrasser de l'eau mère sirupeuse qui les imprégnait. Cette opération a été fort longue; il a fallu renouveler un grand nombre de fois le papier, en évitant d'exercer une pression susceptible d'écraser les masses cristallines, et cependant en divisant la masse et en opérant de façon à absorber l'eau mère par capillarité. Au bout de quelques semaines, j'ai obtenu une matière blanche et légère, cristalline, ne tachant aucunement le papier, même avec le concours d'une forte pression, toute pareille par ses apparences au glucose purifié.

Elle en possède d'ailleurs la formule. En effet, ce corps, séché à 110°, a perdu 10,3 centièmes d'eau par rapport au résidu sec; c'est-à-dire 9,1 centièmes du poids de la matière initiale.

Analysé dans sa forme primitive, il a donné :

$$C = 36,2$$
$$H = 7,3$$

La formule

$$C^6H^{12}O^6 + H^2O$$

exige en centièmes :

$$C = 36,36$$
$$H = 7,07$$

et une perte d'eau, pour H^2O : 9,09.

Ces résultats répondent aux formules suivantes :

$C^6H^{12}O^6$ à l'état anhydre; ou un multiple;
$C^6H^{12}O^6 + H^2O$ à l'état ordinaire; ou un multiple.

Le pouvoir réducteur sur le tartrate de cuivre et de potasse a été trouvé aussi répondre sensiblement à celui du glucose, à 2 centièmes près.

On a fait fermenter avec la levure de bière un poids de ce glucose égal à $0^{gr},270$.

Le volume de l'acide carbonique trouvé, réduit à 0° et $0^m,760$, en tenant compte, d'une part, de la tension de la vapeur d'eau, et d'autre part, du gaz resté dissous dans le liquide aqueux (d'après les coefficients de solubilité de Bunsen pour la température de la réaction), répondait à un poids réel de ce gaz égal à $0^{gr},123$; ce qui représenterait en glucose : $0^{gr},276$, d'après le calcul théorique. Ce résultat est aussi approché que possible; surtout si l'on remarque que le calcul théorique n'est pas absolument vérifié dans la fermentation alcoolique. Quoi qu'il en soit, il est permis de conclure de ces chiffres que, à la façon du glucose ordinaire, le composé obtenu était entièrement fermentescible.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

En raison de ce caractère, on doit le regarder comme une combinaison de glucose et de lévulose, l'un des deux sucres [illegible] par rapport à l'autre. Si l'on calcule la proportion des deux composants, d'après la valeur du pouvoir rotatoire, en admettant que le composé est dissocié dans sa dissolution aqueuse, on aurait un composé formé par :

1 molécule de lévulose + 5 molécules de glucose.

Les dissolvants le dédoublent en effet ; car, une fois dissous dans l'eau ou dans l'alcool, on ne peut plus le faire recristalliser avec sa composition initiale et l'on finit dans les évaporations par obtenir uniquement des cristaux de glucose ordinaire, avec toutes ses propriétés, mêlés avec une eau mère peu ou point cristallisable.

Il existe plusieurs composés de cet ordre, formés en proportions différentes, comme les hydrates salins. En effet, j'ai déjà eu entre les mains, il y a longtemps, un composé du même genre, préparé par Gélis, parfaitement blanc et sec, et dont le pouvoir rotatoire (teinte de passage) était égal à + 15° ; ce qui répondrait aux rapports :

1 molécule de lévulose + 3 molécules de glucose.

On pourrait en rapprocher encore le sucre neutre, signalé par divers observateurs comme un produit intermédiaire dans la fermentation alcoolique. Il répondrait en effet aux rapports :

1 molécule de lévulose + 2 molécules de glucose.

Mais je ne sais si ce composé a jamais été isolé à l'état cristallisé ; tandis que les deux précédents ont subi ce contrôle.

J'ai obtenu une combinaison du même ordre, en cherchant à extraire le raffinose des tourteaux de coton, où il a été signalé par M. Ritthausen. Pour l'obtenir, 50 kilogrammes de tourteaux (venus d'une fabrique de Marseille) ont été traités par portions successives, dans un digesteur, au moyen d'alcool à 85°. On a distillé l'alcool, amené le résidu aqueux en consistance de sirop et laissé reposer. Au bout de quelques semaines, la cristallisation a commencé. On a placé à ce moment la liqueur dans des assiettes plates, sous une très faible épaisseur, et il s'y est formé peu à peu des centres cristallins rayonnés, qui ont absorbé la majeure partie du liquide.

Au bout de quelques mois, la cristallisation était fort avancée, sans pourtant que la masse fût entièrement solidifiée. On a transporté alors les cristaux imprégnés d'eau mère sur du papier buvard et on les a laissés égoutter par capillarité, sous une très faible pression, en évitant de les écraser. De temps en temps, on renouvelait le papier. L'égouttage a été extrêmement long, à cause de la viscosité de l'eau mère.

Cependant on a fini, après trois mois (été 1886), par obtenir des cristaux qui ne tachaient plus aucunement le papier. Une fois amenés à cet état, ils ne doivent être ni

lavés à l'alcool, ni traités par aucun dissolvant lequel les dédoublerait.

Leur pouvoir rotatoire a été trouvé dirigé vers la droite et égal à

$$\alpha_D = 86°.$$

On a opéré cette détermination avec une solution aqueuse au dixième.

Ce chiffre est inférieur d'un cinquième environ à celui du raffinose (+ 104°) ; mais il est fort voisin de celui que j'avais observé autrefois avec le mélitose

$$\alpha_j = + 88°,$$

teinte de passage. On sait que les déterminations de la teinte de passage (α_j) fournissent des nombres un peu plus forts que celles faites avec la lumière du sodium (α_D) : l'écart est d'un dixième environ pour le sucre de canne.

Ces cristaux peuvent être rapprochés du *mélitose*, sucre que j'ai extrait autrefois de la manne d'Eucalyptus, traitée par l'eau seule ; mais je ne saurais pourtant en affirmer l'identité complète, ne possédant plus les termes de comparaison nécessaires.

Quoi qu'il en soit, le nouveau composé que j'ai isolé se présente, de même que le mélitose, sous la forme de cristaux tendres, un peu mous, extrêmement fins, rappelant le glucose plutôt que le raffinose, lequel se sépare en mamelons durs et grenus. Ils m'ont offert aussi la propriété suivante, qui est caractéristique.

Leur dissolution, traitée par la levure de bière, n'a fermenté que partiellement et de façon à produire une dose carbonique à peu près égale à la moitié de la dose ndant au même poids de glucose. Il restait dans la à côté de l'alcool formé, un liquide sucré incris-

tallisable, non fermentescible par la levure, et analogue à l'eucalyne. Le sucre ainsi obtenu est donc une combinaison de deux principes sucrés, dont l'un peu ou point fermentescible par la levure.

Mais cette combinaison n'est pas comparable aux saccharoses. En effet, si on la traite par l'alcool bouillant, elle se dédouble en raffinose et en sucre liquide. Préparé ainsi, par le dédoublement du glucosate complexe que je viens de décrire, traité au moyen de l'alcool bouillant, le raffinose se sépare lentement, pendant le refroidissement, ou même plus tard ; et il se manifeste sous la forme de cristaux durs et grenus, adhérant aux parois du vase, tout à fait distincts de ceux du composé primitif. En même temps, le sucre liquide reste dans les eaux mères.

Si l'alcool est trop peu abondant ou trop concentré pendant ce traitement, il s'en précipite, au moment du refroidissement, une couche sirupeuse, entraînant la majeure partie du raffinose. Ce sirop, traité ensuite par l'alcool à 90°, ne s'y dissout pas tout d'abord. Mais, au bout de quelques jours, dans un vase simplement couvert avec une lame de verre, il se développe des cristaux un peu mous, sous la couche alcoolique, et la masse tout entière éprouve peu à peu la même transformation, en absorbant de l'eau de cristallisation, tandis qu'une partie de l'alcool s'évapore.

D'après ces observations, il est clair que, si l'on emploie l'alcool bouillant pour purifier par dissolution les cristaux primitifs, on obtiendra seulement du raffinose. Celui-ci, d'après mes essais, se sépare également au début, dans une eau mère aqueuse amenée en consistance de sirop, et dont on provoque la cristallisation rapide à l'aide de quelques cristaux de raffinose préexistants.

Il résulte de ces faits que l'on peut obtenir, à côté des

saccharoses et des éthers proprement dits dérivés de deux ou trois molécules de glucose, certaines autres combinaisons moins stables, résultant soit de la simple association de deux glucoses entre eux, ou de celle d'un saccharose véritable, tel que le raffinose, avec un autre hydrate de carbone. Mais leur association est moins étroite que celle des deux glucoses constitutifs des saccharoses. Au lieu d'être comparable, comme cette dernière, à la constitution des éthers proprement dits, elle doit être rapprochée des hydrates et des alcoolates, faciles à dédoubler sous toutes sortes d'influences. Il est probable que certains hydrates de carbone, naturels ou artificiels, signalés par les auteurs, appartiennent à ce nouveau groupe de combinaisons.

J'ajouterai qu'il existe des distinctions analogues pour les combinaisons que les alcools forment avec les acides : à côté des combinaisons stables formées avec élimination d'eau, il existe des chlorhydrates, des acétates et d'autres composés moins stables, formés par addition pure et simple, et que l'action d'un dissolvant, tel que l'eau ou l'alcool, suffit à dissocier ; composés dont la formation précède celle des éthers proprement dits.

Quoi qu'il en soit, les faits que j'ai observés rappellent les difficultés que l'on rencontre souvent dans la préparation des sels doubles ; ils fournissent une nouvelle preuve du rôle tout spécial des dissolvants dans l'extraction des principes immédiats. En effet, suivant que l'on emploie l'eau ou l'alcool, on peut obtenir soit du raffinose pur, soit ce même principe combiné à un autre hydrate de carbone. La même diversité de produits peut résulter aussi de l'emploi des germes de cristaux, si efficaces pour déterminer la séparation de tel ou tel principe dans une même liqueur.

Une question maintenant se pose naturellement : la com-

binaison du raffinose avec un autre hydrate de carbone que je viens de décrire, après l'avoir extraite des tourteaux de coton, est-elle identique avec le mélitose, que j'avais préparé en 1856 au moyen de la manne d'Eucalyptus? ou bien ce mélitose ne serait-il autre que le raffinose lui-même, incomplètement purifié ? La presque identité du pouvoir rotatoire, fort différent de celui du raffinose, et la similitude des apparences physiques et des conditions de préparation, m'avaient fait pencher vers la première opinion dans une Note préliminaire publiée en 1886, et qui résumait certains des faits exposés dans le présent Chapitre. Mais je ne crois plus pouvoir affirmer aujourd'hui cette identité, en raison de quelques différences de propriétés entre les deux corps, qui demanderaient à être éclaircies. Pour vider la question, il faudrait posséder un échantillon du produit original préparé depuis trente-trois ans, ou trouver une manne qui fournît une matière tout à fait identique.

Toutefois la parenté étroite du mélitose et du raffinose a été signalée par MM. Ritthausen, Tollens, Scheibler et par tous les observateurs qui se sont occupés de ces principes sucrés. M. Tollens a même réussi à extraire le raffinose d'un échantillon de manne d'Eucalyptus, analogue à celui que j'avais étudié autrefois; mais non identique : car, d'après la description de M. Tollens, il s'en distinguerait par sa consistance et par certains autres caractères. La seule conséquence ferme qu'il convienne de retenir de ces comparaisons, c'est la grande diffusion des sucres précédents dans le règne végétal, ainsi que l'importance du rôle qu'ils jouent dans les mélasses et dans l'extraction même du sucre de canne.

II. — Nouvelles observations sur le mélitose ou raffinose.

J'ai exposé dans la première partie de ce chapitre comment le mélitose pur, ou séparé d'un hydrate de carbone avec lequel il se trouve associé par cristallisation, a été retrouvé dans certaines mélasses par M. Loiseau, qui l'a appelé *raffinose*, et dans le tourteau de coton, par M. Ritthausen. Il a été depuis lors l'objet d'études approfondies par MM. Scheibler, Tollens, etc., études dont le cadre restreint de ce Chapitre ne saurait me permettre de retracer l'histoire et le développement. Je me bornerai à y ajouter quelques nouvelles observations.

En effet, j'ai eu occasion d'étudier de nouveau en 1887 et 1888 le mélitose extrait des tourteaux de coton, et je demande la permission de donner ici quelques faits tirés de mon cahier d'expériences.

Le composé dont il s'agit se présente sous des aspects différents, suivant les conditions de sa cristallisation.

Lorsqu'on le fait cristalliser dans l'alcool, on l'obtient d'ordinaire en petits cristaux durs, grenus, parfois très fins, qui renferment 15,1 centièmes d'eau de cristallisation : c'est la forme ordinaire signalée par MM. Loiseau, Scheibler, Ritthausen, Tollens ; elle répond à la formule $C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^2O$, généralement adoptée aujourd'hui. Cette formule, proposée il y a quinze ans par M. Loiseau, implique la constitution du raffinose, en tant que formé par l'union de trois molécules de glucose : ce qui a été confirmé par les travaux récents de M. Scheibler, qui en a constaté le dédoublement par les acides, au moyen de l'hydrazine. J'en donnerai tout à l'heure d'autres preuves.

J'ai obtenu aussi un autre hydrate. En opérant en présence de l'alcool aqueux, le mélitose ou raffinose se sépare souvent sous la forme d'un sirop, qui se solidifie seulement au bout de plusieurs jours, en cristaux lamelleux, d'un aspect tout différent du précédent et répondant à la formule $C^{18}H^{32}O^{16} + 6H^2O$.

Ces cristaux, obtenus dans une série de cristallisations successives (V_1-V_2, A_2-A_6) et de préparations distinctes, (V, Y, Z, A), puis séchés rapidement avec du papier buvard, ont fourni les quantités d'eau suivantes (perte à 110°) en centièmes :

V_1.	V_2.	Y.	Z_1.	A_2.	A_6.
17,1	17,0	18,0	17,7	17,0	17,5,

Ces nombres répondent à la formule

$$C^{18}H^{32}O^{16} + 6H^2O,$$

laquelle exige : eau = 17,7 centièmes.

Le pouvoir rotatoire de la dissolution de cet hydrate a été trouvé le même que celui du raffinose ordinaire, soit + 104°, rapporté au même état.

Peut-être existe-t-il un troisième hydrate :

$$C^{18}H^{32}O^{16}, 4H^2O,$$

correspondant au produit séché à froid sur l'acide sulfurique (Tollens); ou bien au produit cristallisé dans l'alcool extrêmement concentré (lequel produit renferme seulement, d'après mes analyses : 12,5 centièmes d'eau). Mais on peut craindre qu'il ne s'agisse du second hydrate, dissocié partiellement.

La fermentation alcoolique du raffinose m'a présenté certaines particularités dignes d'intérêt. Ce sucre fermente en totalité, comme M. Tollens l'a reconnu, sous l'influence d'une bonne levure de bière. Mais, si l'on emploie une levure

affaiblie, telle que celle que l'on trouve souvent chez les boulangers, la fermentation peut être partielle : elle s'arrête alors, après quarante-huit heures, au voisinage du tiers de son terme complet, sans aller plus loin, même au bout de deux semaines. J'ai observé ce fait un grand nombre de fois, à plusieurs époques différentes, en opérant vers la température de 25° à 30°, avec des levures qui avaient cependant la propriété de produire la fermentation complète du sucre de canne et du glucose en quarante-huit heures ; je l'ai vérifié expressément, par des épreuves et des mesures simultanées. C'est ce que montrent les essais suivants, dans lesquels je donne des observations faites sur des préparations distinctes de raffinose, traitées d'ailleurs simultanément par une même levure dans chaque série, et sans omettre aucun essai. La proportion de l'acide carbonique est exprimée en poids et rapportée à 100 parties de raffinose anhydre. On a pesé également la matière demeurée en dissolution, après l'avoir évaporée et desséchée à 100°.

Première série.

	V.	Y.	X.	Z.	T.	θ.
CO^2...........	16,2	16,6	16,6	14,6	17,0	16,4
Résidu fixe....	70,7	69,8	73,1	67,2	74,0	75,4

Surpris de ces résultats, j'ai répété les expériences quelques semaines après, avec d'autres échantillons, préparés au moyen des précédents par voie de recristallisation et avec une levure également nouvelle, mais toujours de même origine.

Cette fois, j'ai déterminé en outre la proportion centésimale (rapportée au poids initial) du sucre réducteur (par le tartrate de cuivre) dans le résidu, en le calculant comme glucose, $C^6H^{12}O^6$. J'ai ainsi déterminé, dans un cas, l'alcool.

Ces déterminations ont été faites dans trois cas sur des

échantillons de l'hydrate à 6 H^2O ; dans un cas, sur l'hydrate ordinaire à 5 H^2O.

Seconde série.

	A_2.	C_4 (hydrate ordinaire).	A_1.	A_6.	Sucre de canne.	Glucose.
CO^2.	14,7	16,2	17,4	15,6	47,0	43,5
Résidu fixe.....	75	71,5	67	74,3	»	»
Sucre réducteur de ce résidu..	32	38	32	30	»	»

Dans l'expérience faite avec l'échantillon A_6, on a en outre déterminé le poids de l'alcool (d'après la densité absolue des produits distillés) : ce poids a été trouvé égal à 16 centièmes. La somme des produits obtenus avec cet échantillon est dès lors 106 centièmes : ce qui établit la fixation de l'eau.

On ne saurait atteindre une concordance plus grande dans de semblables essais, où l'action de la levure risque toujours de ne pas s'arrêter à un terme rigoureusement fixe. Cependant, tels qu'ils sont ces résultats semblent traduire un premier dédoublement du raffinose, lequel se séparerait d'abord en un glucose, qui fermente et disparaît; tandis qu'il resterait : soit un second sucre de la famille des saccharoses, susceptible d'exercer un certain pouvoir réducteur, comme le lactose; soit un mélange de deux glucoses, dont un seul réducteur. L'équation suivante

$$C^{18}H^{32}O^{16} + 2H^2O = C^{12}H^{22}O^{11}, H^2O \text{ (ou } 2C^6H^{12}O^6) + 2CO^2 + 2C^2H^6O$$

exigerait, pour 100 parties de raffinose :

CO^2	....	17,5
Alcool	....	18,3
Résidu	pour $2C^6H^{12}O^6$	71,4
	pour $C^{12}H^{22}O^{11}$	67,9

Le pouvoir réducteur, calculé pour un seul équivalent de $C^6H^{12}O^6$, répondrait au poids 35,7.

Cette équation, d'ailleurs, de même que celle de la fermentation alcoolique du glucose et du saccharose, ne saurait être qu'approximative, en raison des produits accessoires de toute fermentation alcoolique.

J'ajouterai, en terminant, que huit jours après la publication que j'ai faite de ces résultats, en les présentant à l'Académie des sciences (7 octobre [illegible]), M. Loiseau a fait connaître qu'il avait aussi reconnu l'existence d'un dédoublement analogue du même sucre, dans deux expériences demeurées jusque-là inédites et dès lors postérieures aux miennes par leur publication. La levure de la fermentation basse donne lieu à une destruction totale du raffinose ; tandis que la levure de la fermentation haute produit le même dédoublement que je viens de signaler.

CHAPITRE IX

REMARQUES SUR LA FERMENTATION FORMÉNIQUE

M. Schlœsing a présenté récemment de nouvelles et intéressantes observations sur la fermentation forménique du fumier et sur la décomposition de l'eau qui l'accompagne. Peut-être ne sera-t-il pas inutile d'insister sur la théorie de ces phénomènes et sur leurs caractères généraux. Cette fermentation, en effet, peut être rapprochée de la fermentation alcoolique des hydrates de carbone, au point de vue des corps qui y concourent et de son mécanisme thermochimique, aussi bien que des agents qui la déterminent.

On sait que la fermentation alcoolique est accompagnée par la fixation des éléments de l'eau, lorsqu'elle se produit aux dépens des saccharoses, et même de l'amidon et des celluloses. Mes déterminations calorimétriques permettent d'évaluer la chaleur dégagée pendant ces diverses phases, en admettant une transformation totale du glucose en alcool et acide carbonique. L'eau se fixe d'abord avec un premier dégagement de chaleur, qui s'élève à $+ 6^{Cal}$ environ pour la cellulose formant une molécule de glucose dissous (180 grammes), et à $+ 4^{Cal}$ pour une molécule du sucre de canne (342 grammes) qui s'intervertit. Puis le glucose se dédouble en alcool et en acide carbonique, en dégageant une quantité de chaleur nouvelle et plus considérable, soit $+ 44^{Cal},2$, tout restant dissous, ou $+ 33^{Cal},0$, l'acide carbonique devenant gazeux : nombres que la considération des produits accessoires ne modifierait que faiblement. Or,

l'acide carbonique ainsi fabriqué dans la fermentation alcoolique, envisagée à partir des celluloses ou des saccharoses, tire en partie son oxygène des éléments de l'eau ; tandis que l'alcool emprunte à ceux-ci la totalité de leur hydrogène.

C'est précisément le cas pour la fermentation forménique. D'après les observations de M. Schlœsing, le formène et l'acide carbonique se produisent presque à volumes égaux, surtout vers la fin. En raison de ces rapports et en faisant abstraction des composés amidés décomposés, qui sont en proportion minime (ils renferment 1,55 centième d'azote) et qui ne dégagent point d'azote libre, la matière détruite pour donner naissance aux gaz développés pendant le cours de la réaction peut être regardée comme formée principalement par des celluloses et de l'eau. Dès lors, on en peut représenter la fermentation, au moins comme première approximation, par la formule suivante :

$$n\,C^6H^{10}O^5 + n\,H^2O = 3n\,CO^2 + 3n\,CH^4.$$

La fixation de l'eau a lieu ici, comme dans la fermentation alcoolique ; elle accompagne le phénomène (ou le précède peut-être ?). Tout l'hydrogène de cette eau entre de même dans l'un des produits ; tandis que son oxygène concourt à former l'acide carbonique. La chaleur totale dégagée en vertu de cette équation, d'après mes déterminations, serait de $+ 41^{\text{Cal}},0 \times n$, les produits étant gazeux ; chiffre un peu supérieur à la chaleur totale dégagée dans la fermentation alcoolique, dans les conditions ordinaires, et qui en deviendrait à peu près triple, si l'alcool prenait un état gazeux comparable à celui du formène.

La fermentation forménique des hydrates de carbone donne lieu, comme toutes les fermentations en général, à un dégagement de chaleur considérable ; bien qu'elle soit accompagnée par un phénomène endothermique, la décomposition de l'eau.

CHAPITRE X

SUR LE SUCRE FORMÉ PAR LA MATIÈRE GLYCOGÈNE HÉPATIQUE (1)

On sait par les expériences de Cl. Bernard que la matière glycogène hépatique peut être transformée en un glucose particulier. Mais la nature même de ce glucose et ses caractères spécifiques n'avaient pas encore été déterminés en 1860 avec précision. On ignorait, par exemple, si ce glucose est identique avec quelqu'une des diverses espèces de glucose aujourd'hui connues, telles que le glucose de raisin, le glucose de malt, le glucose lévogyre, le glucose lactique, etc., ou bien si le glucose hépatique constitue une espèce nouvelle douée de caractères propres.

Ayant réussi à obtenir sous forme cristallisée la combinaison du glucose hépatique (1) avec le chlorure de sodium, nous avons soumis à une étude systématique cette combinaison définie.

Elle se présente sous la forme de cristaux volumineux, limpides, incolores, aptes à réduire le tartrate cupro-potassique et à fermenter sous l'influence de la levure de bière.

Ce sont des rhomboèdres apparents de 78 degrés. Leur pouvoir rotatoire, déterminé à l'aide d'une solution aqueuse, est dirigé vers la droite ; il a été trouvé égal à + 47 degrés.

(1) En commun avec M. de Luca (1860).

(2) Formé par la réaction de l'acide chlorhydrique dilué sur la matière glycogène hépatique du lapin.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

CHAPITRE XI

SUR LA TRANSFORMATION DU SUCRE EN ALCOOL PAR ÉLECTROLYSE (1879)

Voici une expérience nouvelle qui, si elle ne résout pas la question de la transformation du sucre en alcool par des agents inorganiques, semble cependant de nature à y apporter quelque lumière. Rappelons l'hypothèse dont il m'a paru intéressant de suivre les conséquences. Supposons que l'action du ferment consiste à dédoubler le sucre en deux produits complémentaires, l'un plus oxygéné et l'autre plus hydrogéné, mode de dédoublement dont l'action de la potasse sur les aldéhydes (corps comparables au glucose) nous fournit précisément l'exemple ; ces deux produits exerceraient ensuite une action réciproque. Mais, l'énergie consommée dans le premier dédoublement ne pouvant être reproduite, on ne saurait regénérer par action purement réversible le sucre primitif. Dès lors, en son lieu et place, apparaîtront les produits d'une décomposition plus profonde, tels que l'alcool et l'acide carbonique.

J'ai cherché à réaliser ces conditions d'hydrogénation et d'oxydation simultanées du sucre par l'artifice suivant. J'ai disposé une pile de six à huit éléments Bunsen, dont les deux pôles étaient en relation avec un commutateur oscillant, de façon à rendre tour à tour positifs et négatifs, douze à quinze fois par seconde, deux gros cylindres de mousse de platine, jouant le rôle d'électrodes. Cet appareil, plongé dans

de l'eau acidulée, développe, en général, à chacun des deux pôles, tour à tour de l'oxygène et de l'hydrogène. Cependant, en réglant convenablement l'appareil, on réalise des conditions telles qu'aucun gaz ne se dégage ; l'eau s'y reformant incessamment, aussitôt après sa décomposition. C'est cet appareil ainsi réglé que j'ai plongé dans des solutions aqueuses de glucose, l'une neutre et l'autre légèrement acide, une dernière légèrement alcaline; j'espérais provoquer le dédoublement du sucre.

J'ai obtenu en effet de l'alcool, mais en petite quantité, quelques millièmes ; la majeure partie du glucose ayant résisté.

Une transformation aussi limitée n'autorise pas de conclusion définitive; car la limite peut résulter aussi bien de l'inexactitude de l'hypothèse fondamentale que de l'imperfection des conditions destinées à la réaliser. Cependant, le fait seul d'une production d'alcool, réalisée à froid, au moyen du sucre soumis à l'influence de l'électrolyse, m'a paru digne d'être connu.

CHAPITRE XII

SUR LA FERMENTATION DU SANG (1)

On sait que le sang abandonné à lui-même, ne tarde pas à se putréfier, en dégageant des gaz et en formant des produits divers, jusqu'ici peu connus et peu étudiés. Au cours de nos recherches sur les transformations des matières végétales et animales, mises en œuvre par l'agriculture, nous avons été conduits à faire quelques expériences relatives à la fermentation du sang. Dans les conditions où nous avons opéré, celle-ci a offert des caractères beaucoup plus simples que ceux qui lui sont attribués ordinairement, les produits gazeux proprement dits se réduisant à un seul, l'acide carbonique, exempt d'azote et d'hydrogène. Cela nous a engagés à faire une analyse aussi complète que possible des principes développés dans cette fermentation. Cette analyse jette quelque lumière nouvelle sur la constitution et le dédoublement des matières protéiques, telles que l'hémoglobine et l'albumine du sérum, constituants fondamentaux du sang.

En effet, dans les conditions où nous avons opéré, l'acide carbonique s'est trouvé engendré à poids moléculaire égal avec l'ammoniaque, c'est-à-dire suivant les rapports caractéristiques d'une fermentation uréique ; or, les deux tiers de l'azote étant éliminés sous cette forme, la nouvelle fermenta-

(1) En collaboration avec M. André.

tion répondrait à une production virtuelle d'urée bien plus considérable que toutes celles qui ont pu être observées jusqu'ici aux dépens des albuminoïdes ; elle est voisine de celle qui développe l'urée de l'urine : ce sont là des résultats dignes d'intérêt.

Au point de vue purement chimique, les résultats observés peuvent être exposés, indépendamment de la nature des microbes qui déterminent la fermentation présente.

Nous avons opéré sur du sang de bœuf, recueilli à l'abattoir et défibriné.

Sa densité était 1,045, à 15°.

Un litre renfermait (abstraction faite des matières minérales et du soufre) :

	gr.
C	87,0
H	11,8
Az	26,0
O	37,6
	162,4

Ajoutons ici, à titre de renseignement, une formule empirique qui permet de calculer approximativement le poids de la matière fixe d'un litre de sang, d'après sa densité. Cette formule, déduite du rapprochement des données connues relatives à la composition du sang, tant comme globules que comme sérum, est la suivante :

$$\frac{(\Delta - 1) \times 1,35}{\Delta(1,35 - 1)},$$

Δ étant la densité du sang. En l'appliquant au cas présent où $\Delta = 1,045$, on trouve : 0,1661.

Soit, pour 1 litre de sang, 166gr,1.

Pour comparer ce nombre aux chiffres ci-dessus, il convient d'en retrancher le poids du soufre, c'est-à-dire 2gr,7,

et celui des cendres, $1^{gr},4$: ce qui donne en définitive, pour le poids du contenu organique, 162 grammes calculés, au lieu de 162,4 trouvés.

Quoi qu'il en soit, la composition signalée plus haut représente l'état initial de la matière organique. L'oxygène étant exclu du vase, les éléments des produits terminaux ne doivent différer de ceux des produits initiaux que par les éléments de l'eau : on verra plus loin que nos résultats satisfont à cette vérification.

La fermentation a duré cent trente jours consécutifs; elle a été réalisée en plaçant les vases qui renfermaient le sang dans un bain-marie, et celui-ci a été chauffé sans interruption. Il l'a été à 35°, au début; puis sa température a été élevée peu à peu, au fur et à mesure que le dégagement du gaz se ralentissait, et elle a dû être portée vers 45° à la fin ; l'activité des agents qui la provoquent ayant diminué à mesure, par suite du changement progressif de la composition du milieu.

Plusieurs expériences ont été exécutées ainsi, chacune sur un litre de sang, ou sensiblement; le sang étant contenu dans un flacon complètement rempli et muni d'un tube à dégagement, qui conduisait les gaz sur une cuve à mercure.

Les gaz étaient recueillis au début tous les jours, dans de grandes éprouvettes; plus tard, à des périodes plus éloignées. On les mesurait chaque fois, avec les précautions ordinaires.

1. La première expérience a commencé le 27 septembre 1890. Elle a eu lieu, on le répète, sur un litre de sang. Les gaz ont commencé à se dégager le 29. En deux jours, il s'était développé seulement 18 centimètres cubes (volume brut) ;

Les jours suivants, 88 centimètres cubes ;

Le cinquième, 175 centimètres cubes;

Le sixième, 275 centimètres cubes.

Ce dernier dégagement s'est maintenu constant pendant quelques jours.

Tous ces gaz étaient entièrement absorbables par la potasse, à l'exception de ceux des premiers jours, qui ont laissé en tout 20 centimètres cubes d'azote.

Le dégagement gazeux s'est ralenti, jusqu'à tomber à 10 centimètres cubes, le vingt-cinquième jour.

A ce moment, on a porté la température du bain-marie à 40° et le dégagement gazeux s'est relevé vers 110 et 140 centimètres cubes par jour, pendant quelque temps.

Vers le milieu de novembre, on a dû porter la température vers 45°; ce qui a déterminé un dégagement gazeux croissant, lequel a monté de 140 à 265 centimètres cubes, puis à 335, à 460 et même à 650 centimètres cubes par jour.

Ensuite le dégagement gazeux s'est ralenti d'une façon définitive. Du 10 au 24 décembre, il a été en moyenne de 9 centimètres cubes par jour; puis il est devenu nul et aucune bulle ne s'est dégagée du 24 janvier 1891 au 13 février, le bain-marie étant à 47°. C'est alors qu'on a mis fin à l'observation.

Le poids total de l'acide carbonique dégagé dans cette expérience s'est élevé à 23^{gr},1.

II. La seconde expérience a été faite sur une autre portion du même échantillon de sang. Un litre de ce sang, mis en vase clos, comme ci-dessus, a été abandonné à la température ambiante, laquelle était voisine de 15°. Pendant deux semaines, il n'a dégagé aucun gaz, quoique le sang ait pris une odeur désagréable spéciale.

On l'a versé à ce moment dans une grande capsule, et on l'a abandonné à l'air libre, au milieu d'une prairie, pendant

quatre heures, de façon à lui faire subir l'action de l'oxygène et des matières atmosphériques ; puis on l'a replacé dans son flacon.

La température ambiante ne développant pas encore de fermentation, on a porté le flacon à 35° dans un bain-marie, le 13 octobre. La fermentation s'est alors produite, plus vite même que dans la première expérience, à raison de 90 centimètres cubes par jour, durant les premiers jours. Les gaz du début ont fourni en tout 22 centimètres cubes d'azote (gaz dissous), à peu près comme plus haut.

Le dégagement gazeux a pris une accélération soudaine le 17 novembre, étant monté en un jour à 1400 centimètres cubes (brut) ;

Le 18, il se dégagea encore 30 centimètres cubes par heure ;

Le 19, 12 centimètres cubes seulement.

Le 21, on a obtenu seulement 25 centimètres cubes en vingt-quatre heures.

On a porté la température du bain à 40°, le 23 octobre ; ce qui a produit une nouvelle accélération. Toutefois, la marche de l'opération, pendant la suite, est demeurée moins rapide que celle de l'expérience n° I, conduite simultanément, tandis qu'elle avait été plus accélérée au début. L'expérience était également terminée le 13 février 1891. Elle avait produit en tout 22 grammes d'acide carbonique, nombre voisin de 23gr,1.

Nous prendrons la moyenne des deux, soit 22gr,5.

Ajoutons, pour compléter ces indications, qu'ayant porté tout d'abord un troisième échantillon de sang vers 45°, au bain-marie, la fermentation s'est mal développée et a suivi une marche beaucoup plus lente que lorsqu'on avait débuté à 35°. Il semble donc que cette dernière température soit

plus favorable au développement initial des microbes ferments ; bien que ceux-ci une fois développés puissent vivre et même manifester plus d'activité finale vers 45°.

Ces circonstances pourraient être liées d'ailleurs avec le changement progressif de composition du milieu, qui devient de plus en plus pauvre en matière transformable et de plus en plus riche en bicarbonate d'ammoniaque, par suite du progrès même de la fermentation.

Les alternatives signalées plus haut dans le dégagement des gaz paraissent répondre à des phases diverses de l'activité des ferments microbiens, devenus, par leur évolution même, on le répète, à la fois plus résistants à l'action d'une température élevée, et moins actifs à une moindre température.

Quand la fermentation a cessé, le sang n'est pas décoloré ; il a pris une teinte brun rougeâtre, et acquis une odeur fétide, insupportable et extrêmement tenace.

Le moment est venu d'exposer la nature des produits obtenus, et le détail des analyses. Les produits essentiels sont :

L'acide carbonique,

L'ammoniaque,

Des acides gras volatils,

Et des principes azotés fixes.

I. — *Acide carbonique.*

Les gaz dégagés consistent en acide carbonique, *exempt d'hydrogène et d'azote libres* ; ce qui est très remarquable, une réaction aussi simple n'ayant guère été observée jusqu'à présent que dans le cas de la fermentation alcoolique. Les gaz dégagés par le sang renfermaient en outre des traces d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque.

On reviendra tout à l'heure sur cette dernière. Quant à l'hydrogène sulfuré, il était en quantité trop faible pour être mesuré volumétriquement ; il s'est dégagé d'ailleurs dans tout le cours de l'expérience. Il était mêlé avec un produit sulfuré spécial, très fétide, en quantités non dosables.

Attachons-nous à l'*acide carbonique*. Il a été recueilli sous deux formes, à l'état gazeux et à l'état dissous ou combiné dans le liquide fermenté.

A l'état gazeux, on a récolté le gaz dans de grandes éprouvettes, sur le mercure. On l'a mesuré exactement et l'on a constaté qu'il était entièrement absorbable par la potasse. Les premières éprouvettes seules ont laissé quelques centimètres cubes d'azote, ainsi qu'il a été dit ; soit en tout 20 à 22 centimètres cubes, volume qui provient des gaz dissous à l'origine dans un litre de sang. Mais les éprouvettes suivantes, jusqu'au dernier moment, n'ont pas fourni d'azote en dose appréciable.

Le poids total de l'*acide carbonique gazeux*, réduit à l'état sec, à 0° et $0,^{m}760$, a été trouvé en moyenne égal à $22^{gr},5$.

Une autre portion de cet acide existait dans le liquide sous deux formes, savoir une *partie dissoute* simplement, et une *partie combinée* à l'état salin, principalement à l'état de carbonate d'ammoniaque.

Pour doser simultanément la somme de ces deux parties d'acide carbonique, on a fait passer par refoulement un poids déterminé de sang, voisin de 50 grammes, dans une petite fiole, munie d'un robinet à boule et préalablement tarée. En la pesant avant et après, on connaît le poids du sang.

La fiole a été ajustée avec le système ordinaire de tubes, employés pour sécher les gaz et pour absorber l'acide car-

[illegible] ayant [illegible] peu d'am- [illegible] grammes environ. [illegible] se trouve dès [illegible] grammes de ce liquide final [illegible] que com- [illegible] carbonique.

[illegible] peut calculer la densité [illegible] dégagé représente [illegible] centimètres cubes. [illegible] centimètres cubes. l'ammo- niaque [illegible] Si l'on retranche ce volume des [illegible] centimètres cubes [illegible] il resterait 983^{cc},3 pour le [illegible] final. Le poids correspondant était 10[illegible],2. La den- [illegible] du liquide résultant serait donc 1,0342.

L'expérience directe a donné 1,0352.

Ceci montre que les transformations n'ont guère modifié le volume de la liqueur, conformément à la remarque générale faite autrefois par l'un de nous, pour les phénomènes d'hydratation et de déshydratation produits par des affinités faibles, c'est-à-dire accompagnés de phénomènes thermiques peu prononcés.

En définitive, le poids total de l'acide carbonique formé dans la fermentation du sang s'élevait à $27^{gr},4$.

Ce gaz contenait :

Carbone	7,5
Oxygène	19,9

Le carbone de l'acide carbonique dégagé représente à peu près le douzième du carbone total du sang mis en expérience.

II. — *Ammoniaque.*

La dose d'ammoniaque formée est très considérable. Elle est telle, que la fermentation du sang peut être assimilée à la fermentation ammoniacale de l'urée.

Cette ammoniaque se trouve en partie à l'état libre, en partie à l'état de sels dissociés et que l'évaporation décompose, et surtout à l'état de carbonate, en partie à l'état de sels plus stables, que la potasse seule décompose complètement. Enfin une portion constitue des composés amidés, lentement décomposables par la potasse étendue.

Il convient d'y joindre l'azote des composés alcalamidés, décomposables surtout par la chaux sodée au rouge.

Voici comment on a procédé au dosage de l'ammoniaque, sous ces diverses formes.

1° *Ammoniaque libre*, ou susceptible de le devenir par simple dissociation, en présence de l'eau.

Première portion. — On a pris 10 centimètres cubes de la liqueur, c'est-à-dire $10^{gr},353$ de matière, on les a placés dans une fiole tarée, que l'on a chauffée au bain d'huile, au sein d'un courant lent d'hydrogène. Les vapeurs étaient condensées dans un petit ballon et les gaz étaient dirigés ensuite au travers d'un vase renfermant de l'acide sulfurique.

On a élevé peu à peu la température du bain d'huile jusqu'à 100°, et l'on a prolongé l'opération tant que la fiole a perdu de son poids.

Le résidu ainsi obtenu pesait $1^{gr},0636$; on y reviendra. On avait séparé de ce résidu une eau ammoniacale et des gaz.

Arrêtons-nous d'abord au *liquide aqueux ammoniacal*, c'est-à-dire à l'eau qui avait condensé presque toute l'ammoniaque. On l'a additionnée de chaux éteinte, puis on l'a distillée : l'ammoniaque était recueillie, cette fois, dans une liqueur titrée (acide sulfurique étendu). Cette opération a fourni, d'après deux dosages concordants :

Azote ammoniacal................ $0^{gr},100$

Le titrage direct, opéré sans faire intervenir la chaux, mais seulement l'évaporation de la liqueur, avait fourni d'abord $0^{gr},098$, c'est-à-dire un résultat à peu près identique.

On conclut de là qu'il ne passe à la distillation, en même temps que l'ammoniaque, aucun acide organique volatil sous forme de sel dissocié, tel que l'acétate d'ammoniaque par exemple. Car s'il en eût été ainsi, la présence de l'acide volatilisé aurait diminué le titre alcalin de la liqueur obtenue par simple évaporation, comparativement la liqueur obtenue par évaporation, en présence de la aux, celle-ci retenant nécessairement l'acide organique.

Examinons maintenant les gaz dégagés pendant la distillation initiale. Ces gaz ont été dirigés à mesure, à travers de l'acide sulfurique concentré. L'acide sulfurique, qui avait ainsi condensé l'ammoniaque entraînée par les gaz, a été étendu d'eau et on l'a distillé de même avec de la chaux, en recueillant l'ammoniaque dans une liqueur titrée. Cette opération a fourni (2 essais concordants) :

Azote ammoniacal .... $0^{gr},0264$

La somme des deux quantités, $0,100 + 0,0264 = 0^{gr},1264$ représente l'azote libre, ou susceptible de devenir tel par dissociation. Soit en tout, pour un litre de liqueur finale : $12^{gr},64$. Ce chiffre, rapporté à un litre de sang primitif, fait $12^{gr},43$.

2° *Ammoniaque entraînée par les gaz pendant la fermentation.* — Cependant, pendant le cours de la fermentation même, une partie de l'ammoniaque mise en liberté a distillé et passé dans les éprouvettes, mêlée avec l'eau et l'acide carbonique ; il est nécessaire d'en tenir compte. Observons que la tension de cette ammoniaque est plus faible que celle d'une solution purement aqueuse, d'après nos expériences (Tome IV du présent ouvrage). Son dosage a offert quelques difficultés, à cause du grand nombre des éprouvettes entre lesquelles elle s'est trouvée répartie. Cependant, en totalisant nos mesures, on peut l'évaluer à $1^{gr},8$ très sensiblement, soit en azote : $1^{gr},3$.

En définitive, tous ces nombres étant ajoutés, l'azote ammoniacal rendu libre par la fermentation s'élève à $13^{gr},7$.

3° *Azote amidé.* — Cependant, après la fermentation, une portion de l'azote se trouve, sinon libre, du moins engagée dans des combinaisons amidées simples, c'est-à-dire décomposables facilement par les alcalis, avec régénération d'ammoniaque.

Pour doser la fraction d'azote correspondante, on a pris un volume déterminé de la liqueur fermentée ; on l'a évaporée à sec au bain-marie, en présence d'un excès d'acide sulfurique au dixième, de façon à retenir toute l'ammoniaque libre et à transformer aussi les amides en sulfate d'ammoniaque.

Puis on a mélangé la masse avec de la magnésie délayée dans l'eau, et l'on a fait bouillir pendant plusieurs heures, en récoltant l'ammoniaque à la manière ordinaire, à l'aide d'un condensateur Schlœsing, au sein d'une liqueur sulfurique titrée.

On a obtenu ainsi, pour un litre de liqueur finale :

Azote ammoniacal .... $15^{gr},7$

soit pour un litre de sang primitif : $15^{gr},4$.

Ce résultat, comparé aux $12^{gr},4$ d'azote ammoniacal libre, ou susceptibles de le devenir, trouvés plus haut, fournit pour les amides : Az = 3 grammes.

On a vérifié que cette ammoniaque, formée tant par évaporation qu'avec le concours de la magnésie, ne renfermait aucun autre alcali volatil, en condensant la totalité du produit dans l'acide chlorhydrique étendu et en évaporant à sec. Le résidu a été trouvé formé uniquement par du chlorhydrate d'ammoniaque, exempt de matière organique, comme l'analyse l'a prouvé.

En définitive, l'azote, tant ammoniacal qu'amidé, contenu dans les produits de la fermentation du sang, s'est élevé à $16^{gr},7$ A ce nombre répond le poids d'ammoniaque suivant :

$$AzH^3 = 20^{gr},3.$$

4° *Azote total.* — Enfin, dans d'autres essais, on a décomposé par la chaux sodée au rouge, en suivant la méthode

ordinaire, et en opérant sur le résidu desséché à 100° dans un courant d'hydrogène. Cette analyse a fourni, pour un litre de liqueur finale :

Azote................................ 12gr,7

c'est-à-dire, pour un litre de sang initial

Az = 12gr,5.

Mais ce nombre comprend à la fois les amides peu stables, décomposables par la magnésie, et les composés alcalamidés stables, qui ne fournissent leur azote à l'état d'ammoniaque que sous l'influence de la chaux sodée au rouge.

L'azote des premiers est connu par l'action de la magnésie, soit 3 grammes.

En la retranchant, on a obtenu

Azote des composés alcalamidés stables : 9gr,5.

La somme des nombres représentant l'azote, sous les diverses formes qu'il affecte après fermentation, est dès lors, pour un litre de sang initial

$$13{,}7 + 3{,}0 + 9{,}5 = 26^{gr}{,}2\,;$$

or le dosage initial a fourni 26 grammes.

La concordance est suffisante pour établir qu'aucune perte notable d'azote n'a eu lieu dans ces analyses.

Comme contre-épreuve après la fermentation, on a pesé 55 centimètres cubes du résidu du sang, on les a introduits dans un tube de verre vert, que l'on a rempli à un centimètre cube près. On l'a scellé à la lampe et on l'a chauffé à 125°, pendant six heures. Le tube, ouvert ensuite sur le mercure, n'a fourni aucune trace d'azote libre : ce qui prouve que la fermentation n'avait produit aucun composé de l'ordre des diazoïques.

En résumé, on a obtenu :

	Ammoniaque.		Azote.
	gr.		gr.
1° A l'état libre et entraînable par un courant d'hydrogène................	15,1	c'est-à-dire	12,4
2° A l'état déplaçable par la magnésie à l'ébullition........................	3,6	»	3,0
3° L'eau qui a distillé pendant la fermentation même et passé dans les éprouvettes avec l'acide carbonique, contenait..........................	1,6	»	1,3
4° Azote retenu à l'état de composés alcalamidés stables.................		»	9,5
	20,3		26,2

On voit que les *deux tiers de l'azote* des principes protéiques ont été changés en ammoniaque par la fermentation : chiffre bien plus considérable que celui observé dans la réaction des alcalis, lors des expériences si connues de Schützenberger.

La comparaison entre les doses d'ammoniaque et d'acide carbonique, ainsi régénérés, donne lieu à un rapprochement remarquable. En effet, entre les quantités $27^{gr},4$ et $20^{gr},3$, le rapport est : 1,34.

Or, le rapport des équivalents serait $\frac{22}{17} = 1,29$.

L'acide carbonique et l'ammoniaque ont donc été régénérés à équivalents sensiblement égaux, précisément comme dans la fermentation de l'urée ; c'est-à-dire qu'il s'est formé du carbonate d'ammoniaque. Ce résultat tendrait à assimiler la décomposition des principes protéiques du sang, pour les deux tiers de leur poids moléculaire (quel qu'il soit d'ailleurs), à la décomposition des uréides.

Ce sont là des rapports caractéristiques : ils doivent être rapprochés de l'élimination de l'azote sous forme d'urée, dans l'état physiologique, élimination qui en représente les cinq sixièmes environ. La fermentation étudiée par nous se rapproche de ce résultat, plus qu'aucune expérience

réalisée jusqu'à ce jour. Quant à l'autre tiers de l'azote, il demeure, après fermentation, engagé dans des combinaisons fixes, dont nous parlerons tout à l'heure.

III. — *Acides gras volatils.*

Les composés binaires simples et faciles à constater, tels que l'acide carbonique et l'ammoniaque, étant dosés, il convenait de procéder à une analyse approfondie des autres produits de la fermentation. Nous avons recherché d'abord les composés volatils, lesquels ont été trouvés formés essentiellement par des acides gras, de la formule $C^nH^{2n}O^2$, très abondants. Ils existent dans la liqueur, principalement à l'état de sels d'ammoniaque plus ou moins dissociés, de l'ordre de l'acétate d'ammoniaque. En effet, les liquides qui passent à la distillation en présence de l'acide sulfurique étendu sont exempts d'azote, et ils ne renferment que des traces de produits autres que les acides gras, produits sur lesquels nous reviendrons plus loin.

Attachons-nous donc aux acides gras.

Ces acides ont été isolés, en distillant le produit de la fermentation avec de l'acide sulfurique étendu. On a opéré dans un bain d'huile, maintenu soigneusement à 130°, pour éviter tout coup de feu. On renouvelle l'eau de temps en temps, en se réglant d'après le volume du liquide distillé, et de façon à se maintenir entre des limites telles, que l'acide sulfurique se trouvât toujours en présence d'un poids d'eau supérieur au triple de son propre poids. Dans aucune opération on n'a trouvé trace d'acide sulfureux.

On prenait, par exemple, 100 centimètres cubes de liqueur et un léger excès d'acide sulfurique étendu de 2 volumes d'eau (15 centimètres cubes de ce mélange par exemple).

On a recueilli chaque fois les deux tiers environ du liquide contenu dans la cornue. Deux séries distinctes de distillations ont été effectuées, de façon à réaliser des fractionnements, des dosages, des analyses complètes de sels barytiques, etc., ainsi qu'il va être dit.

Dans la première série, la distillation a été répétée quatorze fois. Elle a fourni uniquement des acides $C^nH^{2n}O^2$, exempts d'azote. On y rencontre toute la suite de ces acides, depuis l'acide formique jusqu'à l'acide caproïque, et au delà. Mais la composition moyenne est comprise entre l'acide propionique et l'acide butyrique, les termes extrêmes étant en petite quantité.

Le produit de chaque distillation a été mis à part, changé en sel barytique au moyen de l'hydrate de baryte, pour commencer la saturation, puis du carbonate de baryte, pour la compléter. On a filtré, fait bouillir pour chasser l'acide carbonique, évaporé en partie, refiltré; enfin on a évaporé à cristallisation, toujours au bain-marie. Les sels obtenus dans ces cristallisations ont été analysés séparément.

Ainsi on a obtenu :

I. 100 centimètres cubes de la première liqueur distillée :

Titre acide, estimé en acide sulfurique (SO^3), dans un essai alcalimétrique par la baryte :

2gr,259 (SO^3) équivalant à 3gr,87 de baryum.

100 centimètres cubes de la même liqueur, neutralisés par la baryte, ont fourni, après filtrations, évaporation et dessiccation :

Sels de baryte...................... 8gr,212

Le mélange de ces sels a fourni, à l'analyse, sur 100 parties :

C	27,94
H	3,93
Ba	45,74
O	22,39

On déduit de là que le mélange des sels de baryte obtenus renfermait :

Ba	$3^{gr},76$

nombre aussi voisin de 3,87 qu'on peut l'espérer dans des essais de ce genre.

On en conclut encore l'équivalent du sel gras, c'est-à-dire le poids qui renferme $68^{gr},5$ de baryum, soit : $149^{gr},7$; et par suite (en tenant compte de la substitution de l'hydrogène au baryum), l'équivalent même de l'acide gras, soit

$$149,7 - 68,5 + 1 = 82,2.$$

Ce nombre est compris entre l'équivalent de l'acide propionique (74) et celui de l'acide butyrique (92).

En réalité, le mélange obtenu est plus compliqué ; car il contient des traces d'acide formique (réduisant le nitrate d'argent neutre et le chlorure mercurique) et un peu d'acide acétique. En somme, il est formé, pour la majeure partie, d'acide butyrique, comme son odeur l'indique d'ailleurs de prime abord.

Les $8^{gr},212$ du sel barytique renfermaient, d'après ces données analytiques :

	gr.
C	2,29
H	0,323

En ajoutant à ce dernier chiffre l'hydrogène équivalant au baryum, on trouve pour l'hydrogène total de l'acide, supposé libre :

H	$0^{gr},390$

D'où il résulte :

$$\text{Rapport pondéral C : H} = \frac{229}{39} = 5{,}9,$$

au lieu de 6 qui caractérise les acides gras : ce qui est une vérification indispensable.

Enfin, si nous voulons tout rapporter à un litre du sang primitif, terme commun de toutes nos comparaisons, nous trouverons que le mélange d'acides gras de la première distillation, fournis par ce litre de sang, contenait :

	gr.
C	22,5
H	3,8
O	18,0
	44,3

Nous avons cru devoir donner le détail complet des analyses et du calcul pour le premier produit distillé, afin de bien indiquer la méthode ; mais nous serons plus brefs pour les produits suivants.

Présentons seulement le tableau théorique suivant, destiné à faciliter les comparaisons :

	C.	H.	Ba.
C^3. Propionate de baryte	25,44	3,53	48,40
C^4. Butyrate	30,86	4,50	44,05
C^5. Valérate	35,4	5,3	40,41
C^6. Caproate	39,23	6,00	37,32
C^7. Œnanthylate	42,5	6,6	34,68

II. *Deuxième distillation.*

	gr.
Titre acide estimé en acide sulfurique (SO^3)	0,285
Poids du sel de baryte	0,7852

Ce sel contenait, sur 100 parties :

Ba	49,02

Le mélange des acides gras qui le formaient, supposés libres et rapportés à un litre initial, renferme :

	gr.
C	1,90
H	0,30
O	1,70
	3,9

On remarquera que la composition de ce second mélange d'acides gras est fort voisine de celle de l'acide propionique; mais son poids n'est guère que le douzième de celui de l'acide obtenu dans la première distillation. Le mélange contient encore des traces de formiate.

III. *Troisième distillation.*

	gr.
Titre acide, estimé en acide sulfurique (SO^3)	0,194
Poids du sel de baryte	0,578

Ce sel contenait, sur 100 parties :

Ba	48,85

composition voisine du propionate.

Le mélange des acides gras qui le formaient, supposés libres et portés à un litre de sang initial, renferme :

	gr.
C	1,4
H	0,23
O	1,2
	2,8

Traces de formiate.

IV. *Quatrième distillation.*

Titre acide, évalué en SO^3	0gr,0308

V. *Cinquième distillation.*

	gr.
Titre acide, évalué en SO^3	0,0364
Les sels de baryum réunis des opérations IV et V pesaient	0,256

Ils renfermaient en centièmes :

Ba	44,27

chiffre voisin du butyrate.

[illegible]

[illegible]

VI. *Sixième distillation.*

Titre acide en SO³	[illegible]

VII. *Septième distillation.*

	gr.
Titre acide en SO³	[illegible]
Les sels de baryum réunis des opérations [illegible]	[illegible]

Ils renfermaient, en centièmes :

Ba	[illegible]

valeur [illegible] voisine du caproate.

VIII. *Huitième distillation.*

Titre acide en SO³	[illegible]

IX. *Neuvième distillation.*

	gr.
Titre acide en SO³	0,0123
Sels de baryum de VIII et IX réunis	[illegible]

Ils renfermaient, en centièmes :

Ba	37,2

chiffre voisin du caproate.

X. *Dixième distillation.*

Titre acide en SO³	0gr,0090

XI. *Onzième distillation.*

	gr.
Titre acide en SO³	0,0037
Sels de baryum des opérations X et XI, poids total	0,066

Les acides des opérations VI à XI réunis contenaient en centièmes :

Ba	34,4

Ils contenaient en poids, pour un litre de sang initial :

	gr.
C	0,95
H	0,16
O	0,42
	1,53

Les opérations XII, XIII, XIV n'ont fourni que des traces d'acides gras, mêlés avec un produit sulfuré fétide, qui s'oxyde à l'air et fournit au bout de peu de temps de l'acide sulfurique, précipitant les sels de baryte. En raison de ces circonstances et du peu d'abondance des produits, on a arrêté les opérations.

Le tableau suivant résume les résultats des distillations. On s'est borné à indiquer le poids du carbone des acides gras pour un litre de sang initial, et le poids total des acides.

	C.	Poids total des acides gras.
	gr.	gr.
I. Composition voisine d'un mélange de butyrate et propionate	22,5	44,3
II. Composition voisine du propionate	1,9	3,9
III. Composition voisine du propionate	1,4	2,8
IV et V. Composition voisine du butyrate	0,7	1,4
VI et XI. Composition voisine du caproate	0,9	1,5
	27,4	53,9

Pour plus de certitude, on a exécuté avec un autre échantillon de sang fermenté une seconde série de distillations, conduites exactement de la même manière ; à cela près

qu'on a opéré entièrement dans une atmosphère d'hydrogène.

L'absence d'oxygène n'a pas modifié sensiblement les résultats, ainsi qu'il va être dit.

En effet, on a obtenu cette fois en acides gras volatils, rapportés à un litre du sang initial, les poids suivants :

Distillation.	Carbone.	Acides gras.
	gr.	gr.
I	21,1	41,7
II	1,9	3,7
III	1,4	2,8
IV et V	0,7	1,3
VI à XI	0,9	1,5
	26,0	51,0

Ces résultats sont aussi voisins des précédents qu'on peut l'espérer. Nous adopterons la moyenne des deux séries, soit :

	gr.
Poids total des acides	52,4
Carbone	26,7
Hydrogène	4,7
Oxygène	21,0

Les produits ici décrits sont assimilables à ceux d'une fermentation butyrique, mais avec cette différence capitale que leur formation n'a pas été accompagnée par un dégagement d'hydrogène.

D'après ces données, le carbone contenu dans les acides gras volatils de la fermentation du sang (soit 26gr,7) est sensiblement la moitié de celui que renferment les composés azotés fixes (52gr,9), ainsi qu'il va être exposé : relation très digne d'intérêt.

IV. — *Composés volatils.*

ous avons porté une attention spéciale à la recherche des osés volatils, qui auraient pu prendre naissance dans la entation du sang.

Ces composés ne sauraient se trouver que dans la liqueur qui renferme les acides gras volatils, isolés comme il a été dit plus haut. Ils doivent être même recherchés surtout dans les produits de la première distillation. Ces produits ne tardent pas à se colorer légèrement et à laisser déposer des traces d'une résine insoluble, par suite d'une oxydation due à l'action de l'air.

Voici comment on en a poursuivi l'examen.

Les acides de la première distillation ont été d'abord saturés exactement par la baryte; puis, au lieu d'évaporer à l'air libre la liqueur, qui occupait environ 300 centimètres cubes dans nos essais, on l'a distillée dans une cornue, de façon à récolter le premier quart, soit 75 centimètres cubes. Aucun liquide huileux ne s'était séparé jusque-là et il y avait lieu de concentrer davantage les corps volatils que l'on pouvait supposer, tels que l'alcool, ou l'acétone.

On a donc redistillé les 75 centimètres cubes, de façon à en tirer 15 centimètres cubes, qu'une troisième distillation a réduits à 2 centimètres cubes.

Toutes ces liqueurs offrent une odeur d'oignon assez désagréable, qui annonce la présence d'un composé sulfuré volatil.

Le dernier liquide réduit le nitrate d'argent ammoniacal et il en est de même de la liqueur dont il a été séparé par distillation : circonstance qui montre que le corps réducteur volatil offre une faible tension de vapeur, même à 100°. Il ne précipite pas la phénylhydrazine.

Pour rechercher l'alcool et l'acétone, on a ajouté, en dernier lieu, aux 2 centimètres cubes de liquide, des cristaux transparents de carbonate de potasse hydraté, en excès : ce qui a troublé ce liquide, sans donner lieu, pourtant, à la séparation d'une couche spéciale. Il s'est produit ainsi seulement une trace de matière résineuse, jaune et oxydable à l'air. Le

liquide lui-même, porté à l'ébullition, a dégagé en très petite quantité une matière inflammable; mais la proportion était trop minime pour en faire un examen spécial.

Ces observations montrent que la fermentation du sang, telle qu'elle a été observée par nous, n'a produit en quantité notable ni alcool, ni acétone, ni principe capable d'en développer par ébullition avec l'acide sulfurique étendu. Cependant une trace de liquide volatil a été obtenue.

Ce dernier liquide, nous l'avons dit, a distillé au sein d'un liquide qui avait été neutralisé rigoureusement pour l'obtention des sels barytiques. Cependant l'eau de la distillation, opérée au contact de l'air à la vérité, n'est pas neutre, comme on aurait pu le supposer; elle offre, au contraire, une réaction acide très manifeste et elle renferme de l'acide sulfurique. Cet acide ne saurait tirer son origine que d'un composé sulfuré volatil, neutre d'abord, puis oxydé à l'air; il parait être un aldéhyde sulfuré. Il dérive, de même que l'hydrogène sulfuré signalé plus haut, du soufre des composés protéiques.

V. — *Composés azotés fixes.*

Examinons maintenant les produits non volatils, demeurés dans la cornue après la suite des distillations effectuées en présence de l'acide sulfurique, lesquelles ont éliminé les acides gras.

L'analyse a réparti ces nouveaux produits en quatre groupes, savoir :

1° Un composé insoluble, de nature humique;

2° Des composés volatils et de l'ammoniaque;

3° Des sels barytiques, solubles et cristallisables;

4° Un composé neutre ou acide, soluble dans l'alcool absolu, incristallisable;

5° Des sels alcalins, insolubles dans ce menstrue, les uns cristallisables, les autres non.

Examinons ces diverses matières.

1° *Composé brun insoluble.* — Ce composé existe en suspension dans les liquides de la cornue. C'est un corps humique, pulvérulent. On l'a isolé par des lavages à l'eau pure. On le recueille sur un filtre taré; on le dessèche à 100°; on le pèse. D'après la pesée faite sur un produit obtenu avec 100 centimètres cubes, le poids total fourni par un litre de sang initial se serait élevé à $7^{gr},06$. On l'a soumis à l'analyse, il renfermait

	Analyse.	Formule empirique $C^{18}H^{24}AzO^{3}$.
C	68,2	68,4
H	7,6	7,6
Az	8,4	8,9
O	15,8	15,1
Cendres	5,0 en plus.	

Si l'on rapporte cette analyse au poids d'un litre de sang initial, on trouve

	gr.
C	4,62
H	0,50
Az	0,56
O	1,06
	6,74
Cendres	0,32

Ce corps dérive probablement de la matière colorante du sang, altérée sous les influences successives de la fermentation et de l'acide sulfurique étendu. C'est un anhydride condensé, répondant à quelque composé, tel qu'un dérivé de la tyrosine et d'un acide gras :

$$C^{9}H^{11}AzO^{3} + C^{9}H^{17}AzO^{2} - 2H^{2}O$$

sous toutes réserves. Il contient 5 centièmes environ du carbone total du sang.

2° *Ammoniaque et composés volatils.* — On les obtient en traitant par un excès de baryte le produit resté dans la cornue, après la séparation des acides gras volatils.

A cet effet, on a commencé par neutraliser ce produit au moyen de l'acide sulfurique, jusqu'à réaction acide presque insensible; puis l'on a filtré, pour se débarrasser du sulfate de baryte, provenant de l'acide sulfurique. Ce précipité a été mis à part, afin de rechercher s'il avait entraîné quelque composé organique, ou sel barytique insoluble. Il renferme, en effet, de tels composés, mais à l'état de traces seulement.

La liqueur claire a été additionnée de nouveau avec un excès de baryte, de façon à mettre en liberté l'ammoniaque, et on l'a distillée dans un courant d'hydrogène, en la condensant dans l'acide sulfurique étendu.

Cette ammoniaque contient la presque totalité de celle qui a été développée par la fermentation; elle est exempte d'alcali organique, ainsi qu'il a été dit plus haut (p. 440).

Il était nécessaire de vérifier si la réaction de la baryte employée avait décomposé quelque composé éthéré, susceptible de fournir un alcool correspondant. A cet effet, on a évaporé la dissolution du sulfate d'ammoniaque précédent, dans une cornue. La liqueur distillée était constituée surtout par de l'eau, on l'a réduite successivement à 250 centimètres cubes, puis à 60 centimètres cubes, ensuite à 15 centimètres cubes, enfin à 2 centimètres cubes. En ajoutant à ce dernier échantillon des cristaux de carbonate de potasse hydraté, il ne s'est produit aucune séparation d'alcool. Cependant la dernière liqueur, et même les deux précédentes, présentaient, d'une façon très marquée, une odeur camphrée, rappelant celle qui communique à la terre mouillée son odeur propre, quoique avec une nuance plus désagréable. Malheureusement,

ce produit était trop peu abondant pour être soumis à une étude spéciale.

En tout cas, il résulte de ces essais que les produits de la fermentation du sang, même après réaction prolongée de l'acide sulfurique étendu, ne renfermaient aucun composé éthéré, capable de fournir de l'alcool sous l'influence de la baryte. On a vu plus haut qu'ils n'avaient pas donné non plus l'alcool sous l'influence directe de l'acide sulfurique.

3° *Sels barytiques.* — Après ébullition, on a neutralisé très exactement la liqueur par l'acide sulfurique, de façon à séparer l'excès de baryte libre; puis on a fait cristalliser avec précaution au bain-marie.

On a obtenu deux cristallisations successives, le premier produit ayant un poids de 30 grammes, double à peu près du second (15gr,8). Tous deux sont exempts de soufre. Ils contiennent environ le tiers du carbone des composés azotés fixes. Voici les résultats de leur analyse :

	Premiers cristaux.	
	Analyse.	Formule brute $C^{55}H^{106}Ba^{2}Az^{9}O^{22}$.
C	43,45	43,7
H	6,87	6,9
Ba	17,89	18,0
Az	8,21	8,3
O	23,58	23,1

	Deuxièmes cristaux.	
	Analyse.	Formule brute $C^{31}H^{56}BaAz^{6}O^{16}$.
C	41,51	41,1
H	6,30	6,2
Ba	15,05	15,1
Az	8,97	9,3
O	28,17	28,3

Ces deux sels cristallisés répondent à des acides polyazotés et très oxygénés, le second surtout. Le rapport de l'hydrogène au carbone y est voisin de celui de la série grasse.

Mais leur constitution ne pourrait être établie que par une étude spéciale.

Quoi qu'il en soit, si l'on rapporte le poids des acides qui forment ces sels à celui de un litre initial de sang, on trouve :

	Premier acide.	Second acide.	Somme.
	gr.	gr.	gr.
C..........	12,66	6,22	18,88
H...........	2,13	0,99	3,12
Az.............	2,38	1,20	3,58
O..............	6,86	4,26	11,12
	24,03	12,67	36,70

4° *Composé neutre soluble dans l'alcool absolu.* — L'eau mère incristallisable a été traitée par l'acide sulfurique étendu, employé ***en dose très exacte***, de façon à précipiter la baryte. Le sulfate de baryte précipité a été recueilli et lavé à part.

Puis on a évaporé au bain-marie, ce qui a fourni un produit sirupeux. L'éther anhydre et froid n'a rien enlevé à ce produit. Au contraire, l'alcool absolu a dissous à chaud une grande quantité de matière incristallisable, qui renfermait la moitié environ du carbone des composés azotés fixes.

On a évaporé la liqueur au bain-marie et l'on a séché le résidu à 100°, ce qui a laissé une masse sirupeuse. On l'a pesée. Ce corps n'est pas un sel. En voici l'analyse :

	Analyse.	Formule brute. $C^{13}H^{33}Az^{3}O^{10}$	ou $C^{6}H^{11}AzO^{3}$.
C..............	47,81	47,9	49,6
H..............	7,59	7,3	7,6
Az..............	9,29	9,3	9,7
O..............	35,3	35,5	33,1
Cendres en plus..	1,17		
Traces de soufre.			

En admettant l'homogénéité du produit, laquelle aurait

d'ailleurs besoin d'être établie plus complètement, ce serait encore là un imide de la série grasse, dérivé d'un acide très oxygéné, tel que $C^6 H^{12}O^5$.

D'après la pesée de cette matière, un litre de sang initial a fourni sous cette forme :

	gr.
C	25,76
H	4,08
Az	5,00
O	19,02
	53,86

Cette matière contient donc une dose de carbone égale à celle des acides gras et à la moitié du carbone des composés azotés fixes. Elle renferme la moitié de l'azote de ces derniers, et le cinquième environ de l'azote total. Son étude spéciale offrira beaucoup d'intérêt.

5° *Sels insolubles dans l'alcool absolu.* — Ces sels sont bien moins abondants. Dans notre expérience, ils renfermaient seulement un vingtième du carbone des composés azotés.

Pour en faire l'étude, on les a d'abord repris par l'eau : ce qui a fourni un premier sel défini, cristallisé en groupes d'aiguilles mamelonnées, et un second sel incristallisable. La composition en carbone, hydrogène et azote de ces deux sels a été trouvée à peu près la même. Mais le second est deux fois plus riche en cendres : comme si le premier était un composé monobasique et le second un composé bibasique, tous deux dérivés d'alcalis proprement dits.

Voici les analyses :

	Analyse 1er sel.	Analyse 2e sel.	Formule brute moyenne $C^{12}H^{24}Az^2O^3 - n\,RO$.
C	57,5	59,6	58,9
H	10,4	9,6	9,8
Az	11,4	11,3	11,4
O	20,7	19,5	19,9
	100,0	100,0	100,0
Cendres	27,4	47,1	

La quantité de ces sels étant fort minime, on n'a pas pu en pousser l'étude plus loin. Mais l'analyse montre qu'il s'agit encore d'acides amidés, dérivés de la série grasse, plus riches en carbone, plus pauvres en oxygène que les précédents.

Le poids de chacun de ces corps a été déterminé. En le rapportant à un litre de sang initial, on a trouvé :

	1er sel.	2e sel.	Somme.
	gr.	gr.	gr.
C.	0,96	1,70	2,66
H.	0,18	0,28	0,46
Az.	0,19	0,32	0,51
O.	0,34	0,56	0,90
Total	1,67	2,86	4,53
Cendres	0,46	1,35	1,81

Lorsque nous sommes arrivés à ce terme, il ne restait plus rien des produits de la fermentation du sang.

Le moment est venu de réunir les résultats observés.

Attachons-nous d'abord au dernier groupe, celui des principes azotés. Voici le tableau de leur composition, rapportée au poids initial du sang ($1^{lit} = 1^{kg},045$) qui a été soumis à la fermentation :

	C.	H.	Az.	O.	Somme.
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Matière brune	4,62	0,50	0,56	1,06	6,74
Acides des sels barytiques réunis	18,88	3,12	3,58	11,12	36,70
Composé soluble dans l'alcool	25,76	4,08	5,00	19,02	53,86
Sels azotés alcalins	2,66	0,46	0,51	0,90	4,53
	51,92	8,16	9,65	32,10	101,83
Il convient de tenir compte des composés insolubles entraînés par le sulfate de baryte précipité dans les opérations. Leur analyse a fourni	1,00	»	Traces.	»	»
	52,92				

Le poids total des cendres de ces produits, qui renferment tous les matériaux fixes du sang a été trouvé égal à 2^{gr},86. Mais ce poids est trop fort, étant accru des traces accumulées des impuretés des réactifs et des alcalis fournis par l'altération du verre des vases, pendant cette longue suite d'opérations : en effet, le poids des cendres du sang initial était seulement égal à 1,4. Mais il n'y a pas lieu d'insister sur ce point, dans la présente recherche.

Donnons maintenant l'ensemble des résultats relatifs à tous les composés organiques, tant fixes que volatils, isolés par l'analyse, après la fermentation du sang étudiée par nous. Nous avons trouvé, en définitive :

	Carbone.	Hydrogène.	Azote.	Oxygène.	Somme.
I. Acide carbonique.....	7,5	»	»	19,9	27,4
II. Ammoniaque.........	»	3,6	16,7	»	20,3
III. Acides gras volatils...	26,7	4,7	»	21,0	52,4
IV. Composés azotés fixes.	52,9	8,2	9,5	32,1	101,4
	87,1	16,5	26,2	73,0	201,5

Comparons ces résultats avec la composition initiale :

$$C = 87,0, \quad H = 11,8, \quad Az = 26,0 \quad O = 37,6$$
$$\text{Somme} = 162^{gr},4.$$

Il y a un accroissement de poids considérable, soit 39^{gr},1, c'est-à-dire un quart environ.

Mais cet accroissement ne porte pas sur tous les éléments.

Le carbone et l'azote se retrouvent à peu près exactement, comme il doit être. Au contraire, l'hydrogène et l'oxygène ont augmenté, aux dépens des éléments de l'eau qui dissolvait les principes protéiques.

L'hydrogène ainsi fixé s'est élevé à .... 4^{gr},7
L'oxygène.................................. 35^{gr},4

Ces nombres sont dans le rapport de 1 : 7,5; c'est-à-dire sensiblement 1 : 8, qui est celui des éléments de l'eau.

La seule transformation essentielle subie par ces éléments est donc une fixation d'eau, l'oxygène de l'acide carbonique et autres acides, aussi bien que l'hydrogène de l'ammoniaque et autres corps amidés, n'ayant pas été en proportion excédante.

Examinons maintenant le rapport entre l'eau fixée et l'ammoniaque formée.

Celle-ci s'élève à 20gr,3 ; l'eau fixée étant 39gr,5.

En divisant le premier poids par 17, on trouve 1,2.

Le second, divisé par 18, fournit 2,2.

Il résulte de ces chiffres, qu'il y a eu sensiblement fixation de 4 équivalents d'hydrogène, soit 2 molécules d'eau, $2H^2O$, pour chaque équivalent d'ammoniaque formée.

Il convient même d'observer que l'acide carbonique a été mesuré à l'état anhydre, CO^2, et non à l'état d'hydrate ; c'est-à-dire que la fixation réelle aurait dû être de $3H^2O$. Ce sont là des rapports caractéristiques des nitriles.

Poursuivons ces rapprochements, qui sont d'une grande importance.

On a vu que l'acide carbonique et l'ammoniaque ont été régénérés à poids moléculaires égaux, c'est-à-dire dans le rapport caractéristique de l'urée transformée par hydratation ; cela implique seulement la fixation d'une molécule d'eau, H^2O, pour un équivalent d'azote.

Mais cette urée ne saurait être envisagée comme libre ; elle résulte de la destruction des uréides. Or une telle destruction exige la fixation préalable d'une ou de plusieurs molécules d'eau, selon les cas. Nous retrouvons donc ici les molécules d'eau fixées dans la fermentation du sang et qui répondent à deux phases, au moins virtuelles, du phénomène.

Cependant un tiers de l'azote est demeuré sous la forme de composés azotés stables.

La répartition du carbone n'est pas moins digne d'intérêt ; un dixième environ s'étant séparé sous forme d'acide carbonique, répondant aux uréides detruits, et le surplus s'étant partagé, pour un tiers en acides exempts d'azote, et pour deux tiers en composés amidés.

Sans doute ces résultats, obtenus par fermentation, sont la conséquence de transpositions moléculaires aussi profondes que celles qui engendrent l'alcool aux dépens du sucre. Mais elles n'en méritent pas moins, en raison de leur simplicité, une attention particulière : tant pour les problèmes relatifs à la constitution des albuminoïdes, que pour ceux qui touchent à leurs transformations dans la nutrition animale. On sait que certaines de ces transformations sont produites, elles aussi, par de véritables fermentations.

Lorsque les produits azotés de la nutrition sont éliminés, leur azote sort de l'économie sous forme d'urée, pour les 80 ou 85 centièmes environ. Aussi a-t-on souvent cherché à déterminer la formation de l'urée aux dépens des principes protéiques. On connaît les essais de M. Béchamp sur cette question. Mais il n'a réussi à obtenir que des traces d'urée, par une oxydation purement chimique. Dans les dédoublements observés par M. Schützenberger, il se produit aussi une certaine dose d'acide carbonique et d'ammoniaque, que ce savant attribue au dédoublement de l'urée ou des uréides ; mais la proportion n'en représente qu'une fraction, après tout peu considérable, de l'azote des albuminoïdes.

La fermentation du sang, telle que nous l'avons trouvée, va beaucoup plus loin et se rapproche sous ce rapport du processus physiologique qui préside à l'élimination de l'azote alimentaire.

CHAPITRE XIII

SUR L'ANALYSE DES CORPS GRAS ET SUR L'ACTION DU SUC PANCRÉATIQUE VIS-A-VIS DE CES COMPOSÉS (1854)

Dans l'analyse des corps gras on a souvent besoin de rechercher la nature neutre ou acide de ces substances. Cette recherche est assez délicate ; d'ordinaire, on se borne à traiter les produits examinés par l'alcool. Ce dissolvant agit de préférence sur les corps gras acides, mais il dissout également, quoique plus difficilement, les corps gras neutres. Aussi ce mode de reconnaissance et surtout de séparation n'offre pas toujours des garanties suffisantes. S'il permet de reconnaître, principalement par la cristallisation, l'existence à l'état libre d'un acide gras solide, pur ou à peu près, il est sujet à l'erreur dans la recherche de petites quantités d'acides gras, mélangés à une forte proportion de matières grasses neutres.

C'est en vue de faciliter une semblable étude et même d'y introduire, jusqu'à un certain point, l'appréciation quantitative, que j'exposerai ici une méthode applicable à l'analyse d'une matière grasse pure, ou mélangée avec une substance animale. Cette méthode repose sur l'emploi des dissolvants combiné avec la réaction acide vis-à-vis du tournesol que présentent les acides gras *dissous dans l'alcool tiède.* Voici comment j'ai été conduit à cette analyse.

On sait que Cl. Bernard a découvert que les corps gras naturels deviennent rapidement acides sous l'influence du

suc pancréatique. Le beurre particulièrement témoigne de cette acidification, non seulement par l'action qu'il exerce sur le tournesol, mais aussi par l'odeur caractéristique de l'acide butyrique (1).

Les butyrines que j'ai obtenues par synthèse jouissent également de cette propriété. La facilité et la netteté avec lesquelles les butyrines artificielles s'acidifient sous l'influence du suc pancréatique fournissent même un signe spécifique, propre à caractériser ce liquide. La monobutyrine pure se prête spécialement à ces expériences, en raison de la propriété qu'elle possède de former avec l'eau, en toutes proportions, des mélanges stables. La diacétine, qui jouit de la même propriété, est également acidifiée avec une grande rapidité (2). La monochlorhydrine, pareillement miscible à l'eau, résiste beaucoup plus; résistance que j'ai remarquée aussi dans ce corps vis-à-vis de l'oxyde de plomb.

J'ai cherché à isoler les produits, acide et glycérine, du dédoublement des corps gras neutres suivants : monobutyrine et graisse de porc (3); ce dédoublement étant opéré sous l'influence du suc pancréatique.

Voici comment j'ai opéré :

1. A 20 grammes environ de suc pancréatique frais et de bonne qualité, j'ai ajouté quelques décigrammes de monobutyrine et j'ai maintenu le tout à une douce chaleur, pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, le liquide était devenu d'un blanc laiteux, et exhalait une très forte odeur d'acide butyrique.

Je l'ai étendu de son volume d'eau et agité trois fois avec de l'éther, pour dissoudre la butyrine non décomposée

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXVIII, p. 249, 283.
(2) Cette réaction est applicable même à l'éther acétique.
(3) Ce corps ne renferme pas d'acide volatil.

[illegible]

... et un résidu insoluble ...

... La liqueur alcoolique a été étendue d'eau et additionnée d'acide sulfhydrique, lequel a précipité un peu d'oxyde de plomb dissous dans cette liqueur. J'ai évaporé au bain-marie le liquide filtré et j'ai obtenu en quantité notable

un sirop d'un goût d'abord sucré, puis légèrement salin, insoluble dans l'éther et déliquescent. Ces caractères, joints à la dissolution de l'oxyde de plomb et à l'origine du produit, s'accordent avec l'existence de la *glycérine*.

(*d*). Le résidu insoluble dans l'alcool absolu a été traité par l'eau. Il lui cède une matière soluble, qui renferme des *butyrates*. Ces sels ont été sans doute produits par les matières alcalines que renferme le suc pancréatique. On sait, en effet, que ce suc, à l'état frais, possède une légère réaction alcaline. La production de ces butyrates est un phénomène secondaire et limité ; elle n'influe évidemment en rien sur la production de l'acide butyrique libre, mais elle peut concourir dans une certaine mesure à celle de la glycérine.

2. A 15 grammes environ de suc pancréatique frais, recueilli sur un chien, j'ai mêlé quelques grammes de graisse de porc, récemment préparée et rigoureusement neutre. J'ai maintenu le tout à une douce chaleur, pendant vingt-quatre heures. Cela fait, j'ai agité le mélange avec de l'éther froid, décanté et filtré le liquide éthéré.

A. L'éther a dissous ainsi une partie des corps gras, qu'il abandonne par l'évaporation. Cette matière grasse est sans action sur la teinture aqueuse de tournesol ; mais, si l'on y ajoute un peu d'alcool tiède, la teinture rougit aussitôt. Elle a exigé, pour être ramenée au bleu, dans ces conditions, dix-sept gouttes d'eau de strontiane titrée, quantité équivalente à $0^{gr},055$ environ d'acides gras fixes mis en liberté. Pour isoler le sel ainsi formé, j'ai jeté aussitôt sur un filtre la liqueur et le précipité, et j'ai traité à froid par l'eau, l'alcool, puis épuisé par l'éther.

(*a*). L'éther a dissous une quantité assez forte de *matière grasse neutre*, qui se retrouve surtout dans les premières

parties du traitement; il a dû, de plus, dissoudre les sels gras à base alcaline, à supposer que le corps gras précédemment isolé en contînt; enfin, il a dû enlever la plus grande partie de l'oléate de strontiane, composé qui m'a paru se trouver en effet dans les derniers traitements.

(*b*). Le précipité ainsi épuisé par l'éther froid a été desséché, puis décomposé par l'acide chlorhydrique bouillant. J'ai isolé par là l'acide gras qu'il renfermait : *acide gras cristallin*, *fusible à* 61 *degrés*. Traité de nouveau par l'eau de strontiane et l'éther, puis par l'acide chlorhydrique, cet acide gras conserve le même point de fusion, 61 degrés.

B. Après avoir traité par l'éther le mélange de graisse de porc et de suc pancréatique, j'ai ajouté de l'eau à ce mélange non encore épuisé, j'ai filtré, j'ai coagulé par la chaleur le liquide aqueux, j'ai filtré de nouveau et évaporé à sec au bain-marie, en présence de l'oxyde de plomb. J'ai repris par l'alcool absolu froid, traité par l'acide sulfhydrique, qui colore en noir la liqueur, filtré, évaporé au bain-marie. J'ai ainsi obtenu un dernier résidu déliquescent, d'un goût légèrement sucré, puis salin, d'ailleurs extrêmement faible.

3. Comme contrôle de l'expérience précédente, j'ai soumis simultanément à la même série de traitement 15 grammes environ du même suc pancréatique, pris isolément.

A. Par l'éther, il a fourni une trace imperceptible d'un corps acide, seulement vis-à-vis de la teinture de tournesol alcoolisée. Une seule goutte de l'eau de strontiane, employée dans l'expérience précédente (3 gouttes = 2 milligrammes), a ramené fortement au bleu le tournesol ainsi rougi. Ce résultat est bien différent de celui auquel a donné lieu la graisse de porc.

B. Le liquide aqueux a donné finalement, par l'oxyde de plomb et l'alcool absolu, une liqueur qui ne troublait pas l'hydrogène sulfuré, puis un très léger résidu, déliquescent et très salé. Ce résidu m'empêche de conclure avec certitude à l'existence expérimentale de la glycérine dans l'expérience n° 2, malgré la dissolution de l'oxyde de plomb et le goût légèrement sucré du résidu.

4. Pour éprouver encore les résultats précédents, en tant que relatifs à une action spéciale du suc pancréatique, j'ai employé 15 grammes environ de la salive du même animal; j'y ai ajouté quelques centigrammes de monobutyrine, composé fort altérable, comme je l'ai dit plus haut. La salive n'a pas émulsionné la monobutyrine, corps cependant émulsionnable dans l'eau pure. J'ai soumis le mélange à la même série de traitements que dans l'expérience n° 2; j'ai même opéré simultanément.

A. Par l'éther, j'ai obtenu la monobutyrine à peu près inaltérée, renfermant seulement une trace d'acide sensible au tournesol, mais neutralisable par une seule goutte d'eau de chaux.

B. Le liquide aqueux a fourni finalement, d'une part, un résidu déliquescent, presque imperceptible; de l'autre, un peu de butyrates.

En résumé, sous l'influence du suc pancréatique, la monobutyrine a été décomposée presque complètement en acide butyrique et glycérine.

La graisse de porc a été décomposée, avec régénération d'un acide gras fixe, fusible à 61°, et probablement de glycérine;

Tandis que la salive n'a pas agi sensiblement sur la monobutyrine.

LIVRE IV

PROPRIÉTÉS OXYDANTES DE DIVERS PRINCIPES OXYDABLES

CHAPITRE PREMIER

NOTIONS GÉNÉRALES SUR LES PRINCIPES OXYDABLES DOUÉS DE PROPRIÉTÉS OXYDANTES

Un grand nombre de matières jouissent, au moment où elles s'oxydent, de la propriété de déterminer l'oxydation simultanée de certaines substances, que l'oxygène de l'air, agissant isolément, serait impuissant à oxyder, soit absolument, soit d'une façon rapide. Ces phénomènes d'oxydation indirecte ne sont pas rares en chimie minérale, comme le montrent la fabrication de l'acide sulfurique, l'action oxydante des sels ferriques et des sels manganeux, etc. Ils se manifestent en chimie organique avec les composés les plus divers : carbures d'hydrogène naturels et carbures pyrogénés, éther ordinaire et aldéhydes, acides de l'ordre de l'acide oléique, etc. On les observe dans les oxydations lentes des huiles et des vins; ils semblent jouer un rôle essentiel dans la photographie. Ils se retrouvent fréquemment dans le cours de la végétation des plantes et de la nutrition des animaux, spécialement au cours des oxydations, accomplies dans l'économie animale par l'intermédiaire de l'hémoglobine. Enfin les agents

de la fermentation acétique et de diverses fermentations oxydantes se rattachent sans doute à la même théorie.

En effet, toutes les oxydations accomplies par les principes définis que je viens d'énumérer, s'accomplissent à la température ordinaire et sans le concours des réactifs puissants, que l'on est habitué à mettre en œuvre dans les laboratoires.

Elles offrent des caractères spéciaux, qui les rapprochent des actions oxydantes exercées par l'ozone et par l'eau oxygénée : cette dernière peut même être produite dans quelques-unes de ces oxydations de matières organiques.

Un certain nombre manifestent un caractère fondamental, à savoir la présence d'un agent déterminant, qui s'oxyde, transmet l'oxygène à un autre corps et se régénère sans cesse, à la façon du peroxyde d'argent, dont une faible dose détermine la transformation d'une proportion indéfinie d'eau oxygénée (1); ou bien encore à la façon du chlorure manganeux, dont une trace détermine la décomposition indéfinie de l'acide chlorhydrique par l'oxygène sous l'influence de la lumière (2).

La réaction, dans laquelle un même corps est tour-à-tour et indéfiniment oxydé par l'oxygène libre, et désoxydé par un autre corps, satisfait à une condition essentielle, à savoir que l'énergie nécessaire à leur accomplissement soit présente, c'est-à-dire que l'ensemble des réactions soit exothermique. Les combinaisons exothermiques d'ailleurs présentent, en raison de leur caractère même, une instabilité, une plasticité toutes spéciales et une aptitude singulière à des réactions multiples et réversibles, telles que celles qui président à la vie des êtres organisés, plantes et animaux.

Un tel ensemble de propriétés est d'autant plus intéres-

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXI, p. 164, 169, 1880.
(2) Même recueil, 6e série, t. XIX, 517, 1890.

sant qu'elles paraissent se retrouver dans les oxydases, qui déterminent une multitude d'oxydations organiques.

Au cours de mes expériences, j'ai eu occasion d'observer à diverses reprises des effets de cet ordre, et je crois utile de les rassembler ici. Ces observations comprennent :

1° La découverte du peroxyde d'éthyle, composé typique, formé soit par l'action de l'ozone sur l'éther, soit par l'action lente de l'oxygène de l'air par ce même principe (1882) ;

2° Une étude approfondie des propriétés oxydantes de l'essence de térébenthine (1860) ;

3° Une note sur l'oxydation de l'acide malique ;

4° Une note sur les propriétés oxydantes des carbures pyrogénés (1867) ;

5° Des observations relatives à l'oxydation lente des corps gras (1897).

[illegible]

[illegible]

[illegible] passant [illegible] sur [illegible] On le [illegible] courant [illegible] L'al[illegible] [illegible]tement. [illegible] jusqu'à ce que tout [illegible] il reste un liquide dense. [illegible] est le peroxyde d'éthyle.

[illegible] visqueux, sans cependant [illegible] de quelques minutes. [illegible] de verre, il distille en partie; mais l'expérience se termine par une explosion subite et très violente.

Le peroxyde d'éthyle se dissout dans l'eau, en y formant des stries, à la façon d'un sirop; il se décompose par là en alcool et eau oxygénée, que l'on peut séparer l'un de l'autre par une distillation ménagée. L'alcool passe avec les premières

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, supplément, t. II, p. 165, 1863.

parties d'eau, tandis que la presque totalité de l'eau oxygénée demeure dans la cornue. Le peroxyde d'éthyle ne renferme que des traces négligeables d'aldéhyde, d'éther acétique (1), ainsi qu'un peu d'acide acétique (2 à 3 centièmes, d'après le dosage), formés simultanément.

Sa solution aqueuse se comporte comme l'eau oxygénée vis-à-vis des réactifs : ainsi le permanganate de potasse se détruit avec effervescence, en dégageant son propre oxygène et celui du peroxyde d'éthyle, simultanément; l'acide chromique forme de l'acide perchromique, etc.

J'ai utilisé ces deux réactions pour évaluer, au moins d'une manière approchée, l'oxygène actif que renferme le peroxyde d'éthyle. Le dosage, exécuté à froid par le permanganate (2) (rendu fortement acide par SO^4H^2 étendu), a fourni 11,0 centièmes d'oxygène actif.

Le dosage par l'acide perchromique a été effectué à l'aide de comparaisons colorimétriques, effectuées avec des solutions titrées d'eau oxygénée pure, dans des conditions de dilution et de proportions relatives identiques. Ce procédé, quelque imparfait qu'il soit, offre cependant l'avantage de contrôler le premier : contrôle d'autant plus nécessaire que l'aldéhyde réduit aussi le permanganate. On a trouvé ainsi 10 centièmes d'oxygène actif : chiffre dont la concordance avec le premier exclut toute dose probable d'un composé susceptible d'agir immédiatement sur le permanganate, autre que l'eau oxygénée.

Enfin, comme dernière épreuve, on a séparé l'alcool en nature, par deux distillations fractionnées, suivies de l'addi-

(1) Ces corps, s'ils se forment, sont éliminés pendant l'évaporation de l'éther.

(2) Ce dosage se fait à froid et rapidement, afin de prévenir la réaction beaucoup plus lente exercée par l'alcool.

tion du carbonate de potasse cristallisé; conformément à la méthode que j'emploie depuis quarante ans. On a dosé l'eau oxygénée par le permanganate, dans l'eau restée dans la cornue. Le poids de l'oxygène actif ainsi trouvé était de 9,0; une petite quantité d'eau oxygénée ayant passé à la distillation, ou ayant été détruite. Le poids de l'alcool était plus que décuple de celui de l'oxygène.

D'après ces données, jointes à la transformation du composé en alcool (sans éther) et eau oxygénée, sous l'influence de l'eau, le peroxyde d'éthyle serait un sesquioxyde : $C^4H^{10}O + O$ ou $C^8H^{20}O^3$;

Il renfermerait 9,8 d'oxygène disponible.

Sa réaction sur l'eau répond à la formule

$$C^8H^{20}O^3 + 3H^2O = 4C^2H^6O + H^2O^2.$$

Le rapport impair, $2C^2H^5 + O^3$, qui oblige à doubler la formule, rappelle le rapport de l'oxygène au radical dans l'acide persulfurique, S^2O^7, acide suroxygéné également dérivé d'un composé dont l'oxygène est pair, S^2O^6. Le dernier équivalent d'oxygène fixé renferme de même un excès d'énergie, qui se manifeste par les propriétés explosives du composé.

La production directe du peroxyde d'éthyle, au moyen de l'ozone, fournit un procédé remarquable pour former l'eau oxygénée avec cette substance. Ce sont là des réactions types, qui rendent compte de certains faits interprétés autrefois par la théorie de l'antozone. Si l'on ajoute que l'éther, oxydé par l'oxygène ordinaire sous l'influence de la lumière, donne parfois naissance au peroxyde d'éthyle, on sera amené à comprendre le mécanisme de la formation de l'eau oxygénée, étant admis que cette substance se produise quelquefois dans la nature. On voit en même temps, une fois de plus, comment

les réactions singulières de l'ozone et de l'eau oxygénée se ramènent à la production de combinaisons peu stables, mais formées suivant les lois ordinaires de la chimie.

La suroxydation de l'eau, accomplie par l'intermédiaire de l'éther, est assimilable à la suroxydation de divers principes organiques par l'intermédiaire d'autres principes, tout d'abord oxydés. Cette oxydation, en outre, est accompagnée par la fixation de l'eau sur l'éther, c'est-à-dire par une hydratation ou hydrolyse, qui change l'éther en alcool : ce sont là des observations typiques et qui semblent applicables à l'action de nombreux oxydants en chimie organique.

CHAPITRE II

RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS OXYDANTES DE L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE [illegible]

Le térébenthène possède des propriétés oxydantes d'une nature très marquée, et c'est en même temps un composé organique suffisamment défini pour se prêter à une étude précise. Je rappellerai seulement que ses propriétés oxydantes ont été découvertes et étudiées par Schönbein; Kuhlmann a publié diverses recherches sur la même question. En la reprenant à mon tour, j'ai fait un grand nombre d'expériences, dont plusieurs ont amené des résultats définitifs, tandis que d'autres sont trop incomplètes pour en parler ici.

Voici les questions que je vais discuter aujourd'hui :

1° Quelles sont l'intensité et les limites des oxydations indirectes provoquées par l'essence de térébenthine?

2° Dans quelles conditions l'essence peut-elle acquérir, ou perdre, ses propriétés oxydantes?

3° Quelle est la relation véritable entre l'essence qui détermine l'oxydation et l'oxygène qui en est l'agent?

I

La décoloration de l'indigo est l'une des oxydations les plus frappantes parmi celles que l'essence de térébenthine est apte à provoquer. On a également observé l'oxydation de l'acide sulfureux, celle de divers métaux, etc., sous cette

même influence. J'ai reconnu que l'essence de térébenthine peut oxyder aussi le pyrogallate de potasse, le sucre et probablement le mercure.

Parmi ces divers phénomènes, j'ai particulièrement examiné avec détail l'oxydation de l'indigo et celle du pyrogallate de potasse, et j'ai tâché de les préciser par des mesures, de façon à en déterminer l'intensité et les limites.

1° *Indigo.* — On constate rapidement le phénomène, en faisant bouillir dans un matras une solution aqueuse et étendue de sulfate d'indigo, avec de l'essence de térébenthine distillée depuis plusieurs semaines. On agite vivement le tout : au bout de quelques minutes l'indigo se trouve décoloré. Si l'on opère avec une liqueur aqueuse à peine teintée de bleu, la décoloration est presque immédiate. J'ai cherché combien un volume déterminé d'essence pouvait décolorer de volumes d'une solution titrée d'indigo.

J'opérais d'abord en ajoutant cette solution par petites quantités, faisant bouillir et attendant la décoloration complète, avant d'ajouter une nouvelle proportion d'indigo. L'expérience ainsi dirigée se prolonge pour ainsi dire indéfiniment ; la décoloration devient de plus en plus lente, sans cesser pourtant de se produire et sans qu'il soit possible tout d'abord d'en assigner le terme, même au bout de plusieurs semaines. Mais je me suis aperçu que l'expérience ainsi conduite et prolongée comporte deux causes d'erreur, fort graves au point de vue des mesures. En effet, une ébullition d'aussi longue durée finit par volatiliser presque toute l'essence ; et le reste se résinifie d'autant plus vite que l'on opère à 100 degrés.

J'ai alors cherché si l'expérience pouvait se faire à froid, de façon à permettre de la prolonger sans perte de matière. Or il suffit d'agiter l'essence avec la solution d'indigo pendant

un temps suffisant, pour décolorer celle-ci, même à la température ordinaire. Au commencement de l'expérience, le temps nécessaire pour obtenir la décoloration est plus long qu'à 100 degrés ; mais cet inconvénient est bien vite compensé. Il n'est point nécessaire d'ailleurs d'agiter continuellement le mélange, car la décoloration se fait d'elle-même au bout d'un certain temps. Ces faits posés, voici comment j'ai opéré :

Dans un flacon de 10 litres, j'ai introduit 5 centimètres cubes d'essence de térébenthine, rectifiée depuis quelques semaines, 50 grammes d'eau et 100 centimètres cubes d'une solution titrée d'indigo. Ces 100 centimètres cubes auraient exigé pour leur décoloration 50 centimètres cubes de chlore(1), c'est-à-dire 25 centimètres cubes d'oxygène. Le tout a été maintenu à une température comprise entre 20 et 30 degrés, pendant huit mois. On ajoutait l'indigo par fraction de 50 centimètres cubes, au moins, au fur et à mesure de la décoloration.

Voici la marche de l'expérience, commencée le 29 novembre 1858, terminée le 13 juillet 1859.

Au bout de sept jours, 5 centimètres cubes d'essence ont décoloré 400 centimètres cubes de solution d'indigo, volume équivalant à 100 centimètres cubes d'oxygène, c'est-à-dire que

En 7 jours	1 volume d'essence a déterminé l'absorption de	20	volumes d'oxygène;
En 16 jours	l'absorption s'élevait à	40	»
En 25	»	60	»
En 37	»	80	»
En 63	»	102	»
En 77	»	108	»
En 160	»	135	»
En 182	»	146	»
En 220	»	168	»

(1) Déduit du volume de chlorure de chaux titré, qui était nécessaire pour produire la décoloration de l'indigo.

La décoloration n'a pas pu être poussée plus loin. A ce moment l'essence paraissait complètement résinifiée et avait perdu toutes ses propriétés.

On peut se demander si, dans les conditions de temps qui viennent d'être signalées, l'action seule de l'air et de la lumière ne serait pas efficace pour décolorer l'indigo. Pour répondre à ce doute, j'ai versé dans un quart de litre d'eau une seule goutte de la solution d'indigo employée dans les expériences précédentes, et j'ai abandonné le tout dans les conditions d'aération et de lumière aussi identiques que possible avec celles où se trouvait l'essence sur laquelle j'opérais. La liqueur est demeurée sans aucun changement pendant plusieurs mois (1).

Pour se rendre un compte plus précis de l'oxydation de l'indigo, déterminée par l'essence de térébenthine, on peut comparer la proportion d'oxygène absorbée par l'indigo, durant un intervalle de temps déterminé, avec cet intervalle lui-même.

TEMPS.	VOLUME ABSORBÉ.	VOLUME ABSORBÉ en un jour.
7 jours (décembre)	20	2,9
9 jours (décembre)	20	2,2
9 jours (décembre)	20	2,2
12 jours (décembre)	20	1,7
26 jours (janvier)	22	0,85
14 jours (janvier)	6	0,43
83 jours (février, mars, avril)	27	0,31
22 jours (mai)	11	0,50
38 jours (juin, juillet)	22	0,58

(1) Au bout de ce temps des moisissures apparurent et la décoloration s'opéra en peu de jours. Je signale ce fait pour ne rien omettre. Mais c'est là un phénomène dû à une cause étrangère et qui ne se produit point quand le liquide est recouvert par une couche d'essence de térébenthine. Cependant il paraît que d'autres observateurs ont remarqué la décoloration spontanée des solutions d'indigo sous l'influence de la lumière solaire. Ce point mérite d'être éclairci.

On voit par là que l'absorption d'oxygène a été le plus active au début, que sa vitesse a décru rapidement, presque jusqu'au dixième de sa valeur primitive; puis qu'elle a augmenté de nouveau, jusqu'à atteindre le cinquième de cette valeur, au moment où elle est parvenue à son terme définitif. Il est possible que cette oscillation singulière soit due à l'époque même des expériences; car elles ont été commencées en hiver, poursuivies au printemps, terminées en été, sans que l'on ait pris de précautions spéciales pour éviter les variations survenues dans la température et dans la lumière ambiantes.

Comparons encore la proportion d'oxygène absorbée par l'indigo, sous l'influence de l'essence, avec le poids de cette essence et avec son équivalent.

Un centimètre cube d'essence détermine l'absorption par l'indigo de 168 centimètres cubes d'oxygène; c'est-à-dire que 1 gramme d'essence répond à $0^{gr},27$ d'oxygène absorbé. Si l'on remarque que 1 centimètre cube d'essence exigerait pour être changé en eau et en acide carbonique 2 litres d'oxygène, on reconnaît que la proportion d'oxygène absorbée par l'indigo s'élève au douzième de la proportion nécessaire pour brûler complètement l'essence : autrement dit, 1 équivalent d'essence de térébenthine, $C^{10}H^{16}$, détermine l'absorption par l'indigo de 4,7 demi-atomes d'oxygène.

Ces diverses formules donnent une idée de l'intensité et des limites des propriétés oxydantes de l'essence de térébenthine vis-à-vis de l'indigo.

2° *Pyrogallate de potasse.* — L'essence de térébenthine peut déterminer l'oxydation du pyrogallate de potasse. Pour observer cette oxydation, on doit évidemment l'effectuer à l'abri du contact de l'air, dont l'oxygène agit déjà sur le pyrogallate. L'oxydation de ce principe par l'essence est immé-

diate et elle atteint au bout de quelques instants sa limite extrême; par conséquent elle se prête aisément à servir de mesure à la proportion d'oxygène actif unie à l'essence. J'y reviendrai tout à l'heure sous ce point de vue.

On voit par là que non seulement l'essence oxyde, dans une liqueur acide, l'indigo, substance non oxydable par l'oxygène de l'air; mais que cette même essence oxyde, dans une liqueur alcaline, l'acide pyrogallique, substance oxydable par l'oxygène de l'air.

3° *Mercure.* — L'essence active jouit de la propriété d'émulsionner et d'éteindre le mercure, par le fait seul de l'agitation. En même temps se développe une poudre noire, qui semble formée par du protoxyde.

Cette propriété est très caractéristique ; c'est elle qui permet de reconnaître le plus rapidement si l'essence jouit des propriétés oxydantes. J'ai cherché à recueillir la poudre noire qui précède, pour la soumettre à l'analyse. Dans ce but, je l'ai isolée, autant que possible, par lévigation, puis je l'ai lavée à l'eau, à l'alcool et à l'éther, et enfin séchée à la température ordinaire.

Chauffée dans un tube, elle a dégagé du mercure métallique et une petite quantité d'acide carbonique. Ce gaz était sans doute produit par la réaction de l'oxygène, fixé sur le métal, et de quelque matière organique, non éliminée par les lavages. Je n'ai point réussi à recueillir cette poudre noire en quantité suffisante pour la soumettre à un examen plus approfondi.

La fixation de l'oxygène sur le mercure sous l'influence de l'essence de térébenthine, si elle était bien constatée, pourrait être rapprochée de la formation du protoxyde de mercure signalée dans la préparation de l'onguent gris. On sait que cet onguent se prépare en broyant un mélange de mercure

[illegible]

[illegible] Je n'ai pas [illegible] sous l'in- [illegible] de l'air, et [illegible] avec un lait de chaux [illegible]

3° Sucre. — En abandonnant dans un grand flacon une [illegible] de sucre de canne, avec un peu de chaux [illegible] d'essence, j'ai obtenu une proportion notable d'acide oxalique. Une portion du sucre de canne est demeurée inaltérée. L'expérience a duré sept mois.

On remarquera cette métamorphose du sucre en acide oxalique; car elle s'effectue sous une influence comparable à celles qui peuvent agir dans la végétation.

II

Voici comment on communique à l'essence ses propriétés oxydantes.

1° Il suffit d'abandonner l'essence récemment distillée à elle-même, dans un vase à demi rempli, pour lui faire acquérir les propriétés oxydantes caractéristiques.

2° L'influence de la lumière solaire est utile; mais elle n'est nullement indispensable; car l'essence acquiert ces propriétés, même dans l'obscurité relative d'une armoire fermée.

3° Le temps nécessaire n'est pas très long; car l'essence, privée de cette aptitude oxydante, ne paraît jamais l'être

d'une manière absolue, si l'on n'a pas soin d'exclure le contact de l'air. Seulement, dans ces conditions, au lieu de décolorer à chaud l'indigo en quelques minutes, elle le décolore dans l'espace d'une demi-heure, d'une heure, ou tout au plus de quelques heures. Pour bien constater ces effets, il est nécessaire d'opérer avec une proportion d'indigo à peine suffisante pour donner à l'eau une teinte bleuâtre à peine perceptible. La solution ainsi teintée est dans les conditions les meilleures possibles, pour accuser avec sensibilité le phénomène cherché.

4° L'essence douée des propriétés oxydantes les conserve pendant plusieurs années, et probablement jusqu'à sa résinification totale.

L'essence qui possède les propriétés oxydantes peut en être privée par plusieurs méthodes.

1° En la portant à la température de l'ébullition (160 degrés). Dans ces conditions, elle ne dégage point d'oxygène, comme on l'établira plus loin ; dès lors il est probable que par le fait de l'ébullition, elle s'unit d'une manière définitive avec l'oxygène, qu'elle renfermait jusque-là sous une forme transitoire.

2° En agitant l'essence dans un vase clos, ou sur le mercure, avec du pyrogallate de potasse, la destruction des propriétés actives est immédiate.

3° En agitant à froid ou à 100 degrés, avec un excès de teinture d'indigo, l'essence contenue dans un vase scellé et privé d'air. Pour anéantir ainsi les propriétés actives de l'essence, il est nécessaire de prolonger l'action de l'indigo pendant une demi-journée, ou même pendant un jour entier.

L'essence dépouillée de ses propriétés oxydantes cesse d'agir sur l'indigo, sur le mercure et sur le pyrogallate de potasse, pourvu qu'elle n'ait pas le contact de l'air dans

[illegible]

[illegible] différence physique entre [illegible] inactive ; mais [illegible] sensible. Les pouvoirs [illegible] les mêmes dans les deux cas.

[illegible] dans les mêmes conditions :

Essence [illegible] de la feuille de passage.....	[illegible]
La même [illegible] à [illegible] degrés avec le [illegible]	15°,[illegible]
La même, ayant [illegible] sur l'indigo à [illegible] degrés [illegible] et devenue ainsi inactive....	15°,[illegible]
La même, ayant [illegible] à froid sur l'indigo dans [illegible] et devenue ainsi inactive...	15°,3

Cette [illegible] de propriété me parait due à la circonstance suivante : la portion vraiment active de l'essence ne comprend point la totalité de la masse, mais seulement une fraction extrêmement minime. En effet, je montrerai plus loin que l'essence douée des propriétés oxydantes qui a été examinée ci-dessus renfermait seulement la moitié de son volume d'oxygène actif, c'est-à-dire un douze centième de son poids, ou un soixante-douzième d'équivalent.

La diversité d'une portion de matière aussi faible n'influe pas suffisamment sur les propriétés physique de l'ensemble, pour que sa métamorphose puisse devenir manifeste par leur altération.

III

Reste à examiner la nature véritable de l'action oxydante exercée par l'essence de térébenthine.

On peut se poser à cet égard quatre questions principales :

1° L'essence s'oxyde pour son propre compte : en même temps qu'elle s'empare d'une portion de l'oxygène avec lequel elle est en contact, elle en modifie une autre portion et lui communique les propriétés de l'ozone. On sait que c'est ce qui arrive, par exemple, avec le phosphore. Ce serait cet oxygène demeuré libre, mais modifié, qui oxyderait l'indigo. Mais l'oxygène uni à l'essence n'interviendrait pas dans le phénomène.

2° L'essence qui s'oxyde et l'oxygène auquel elle s'unit, avant de former une union définitive, contractent une première combinaison définie, mais peu stable et transitoire. L'oxygène ainsi combiné peut se porter sur certains autres corps et les oxyder avec plus d'énergie que ne pourrait le faire l'oxygène libre.

Dans cette explication, le rôle de l'essence vis-à-vis de l'indigo serait le même que celui du bioxyde d'azote vis-à-vis de l'acide sulfureux, dont il détermine la transformation en acide sulfurique, avec le concours de l'oxygène de l'air.

3° L'essence peut condenser l'oxygène d'une façon spéciale, intermédiaire entre la dissolution et la combinaison, ce dont les globules du sang offrent un exemple incontestable. Cet oxygène peut redevenir libre, par l'emploi des méthodes qui dégagent les gaz de leurs dissolutions. Il peut aussi exercer sur certains corps une action plus énergique

[illegible]

[illegible] rapporter les plus [illegible]

[illegible] j'ai opéré les oxy[illegible] les résultats de cette série ont été rapportés plus haut. Plusieurs effets distincts s'y trouvent confondus, à savoir : l'oxydation qui peut être produite par l'oxygène réellement condensé dans l'essence, qu'il y soit dissous ou combiné ; et celle qui peut résulter de celle de l'oxygène de l'air modifié au contact, ou bien entraîné, ou bien enfin contractant avec l'essence une dissolution ou une combinaison transitoire.

Voici comment j'ai cherché à démêler ces divers effets :

J'ai déterminé d'abord le pouvoir oxydant de l'essence elle-même, indépendamment de toute action de l'oxygène de l'air. J'ai employé dans ce but l'indigo et le pyrogallate de potasse.

Indigo. — Voici la série des opérations :

1° On prend un volume connu d'essence, 5 centimètres cubes par exemple, on l'introduit dans un matras dont le col étranglé sur un point se termine par une sorte d'entonnoir ;

2° On verse ensuite dans le matras de l'eau distillée récemment bouillie ;

3° On fait arriver au fond du matras, sous la couche d'eau, à l'aide d'un tube effilé, 1 centimètre cube d'une solution titrée d'indigo ;

4° On achève de remplir presque entièrement le matras avec de l'huile bouillie, en évitant avec soin de mélanger les liquides qu'il renferme ;

5° On place le matras, sans l'agiter, dans un bain-marie dont on élève graduellement la température jusqu'à 100 degrés ; on l'y maintient pendant quelques minutes. Les liquides intérieurs se dilatent sans se mélanger sensiblement.

6° Quand l'équilibre de température est suffisamment établi, on introduit dans le matras encore un peu d'eau bouillie, de façon à amener le liquide jusque dans la partie étranglée ; on fond aussitôt celle-ci au chalumeau, un peu au-dessus de la surface du liquide.

On obtient ainsi un vase clos, renfermant de l'essence, de l'eau, de l'indigo, et privé d'air, si l'on excepte le volume insignifiant contenu dans l'effilure. D'ailleurs ce vase est complètement rempli à 100 degrés, et non à la température ordinaire ; ce qui prévient tout risque de rupture due à la dilatation du liquide intérieur, dans les expériences subséquentes. Enfin les précautions prises préviennent complètement, ou à peu près, toute réaction préalable de l'essence et de l'indigo, réaction dans laquelle on pourrait suspecter l'intervention de l'air.

Dans tous les cas on dispose simultanément quatre ou cinq de ces matras, contenant : l'un 1 centimètre cube de solution d'indigo titrée, l'autre 4 centimètres cubes, l'autre 8 centimètres cubes, l'autre 12 centimètres cubes, le dernier 16 centimètres cubes, etc.

2° Après avoir scellé les matras, on les chauffe à 100° et on les agite vivement. Au bout d'un certain temps, la décoloration est complète dans plusieurs matras ; elle est incomplète dans les autres. On prolonge pendant plusieurs heures et on réitère l'épreuve le lendemain, de façon à acquérir la certitude que les derniers ne se décolorent point par un contact ultérieur, quelque prolongé qu'il soit.

On obtient ainsi deux limites, entre lesquelles se trouve compris le pouvoir oxydant de l'essence : par exemple, il est compris entre 8 et 12 centimètres cubes d'indigo traité. Une nouvelle série, semblable à la première, mais dans laquelle on opère seulement sur 9, 10, 11, 12 centimètres cubes d'indigo titré, permet d'assigner la limite à 1 centimètre cube près, et on peut pousser plus loin encore l'approximation.

On a reconnu que l'échantillon employé dans la plupart des expériences précédentes pouvait céder à l'indigo un volume d'oxygène précisément égal à la moitié du volume de l'essence active. Cette proportion varie d'ailleurs avec les échantillons, comme on pouvait s'y attendre.

En même temps que les essais précédents, on a fait une série d'expériences semblables exécutées à froid sur la même essence, avec des matras remplis avec les mêmes précautions, mais à la température ordinaire et sans jamais les porter à 100°. Cette série a conduit exactement au même résultat numérique que la série précédente.

Pyrogallate de potasse. — Une autre série d'expériences

destinées à mesurer les propriétés oxydantes de l'essence a été faite avec le pyrogallate de potasse.

Trois procédés ont été ici employés :

1° On introduit sur le mercure dans une éprouvette graduée un volume déterminé d'une solution concentrée d'acide pyrogallique, un fragment de potasse, puis un volume mesuré d'essence. On agite le tout pendant quelques minutes; le pyrogallate de potasse noircit aussitôt et s'empare de l'oxygène actif contenu dans l'essence.

Cela fait, on introduit dans l'éprouvette un volume connu d'oxygène, et l'on détermine la proportion de cet oxygène qui se trouve absorbée, en agitant pendant un quart d'heure. On s'arrange à l'avance, de façon à opérer sur un volume d'acide pyrogallique, tel que la proportion non oxydée par l'essence soit faible, quoique très appréciable.

L'oxygène, ainsi absorbé en dernier lieu, se compose de deux parties : une portion principale qui se combine au pyrogallate de potasse, et une autre portion qui se dissout dans l'essence.

Une épreuve semblable, opérée sans essence, fait connaître la proportion totale d'oxygène absorbable par un volume d'acide pyrogallique égal à celui qui a été employé dans l'expérience précédente. Cette proportion est difficile à mesurer avec la dernière précision, parce que l'absorption de l'oxygène par les dernières portions d'acide pyrogallique est très lente; cependant l'incertitude est comprise entre des limites assez resserrées.

Enfin, dans une autre épreuve, on introduit sur le mercure un volume d'essence, désoxydée par l'acide pyrogallique, et on détermine combien d'oxygène elle absorbe, dans le même espace de temps et dans les mêmes conditions que la première épreuve. On établira plus loin que la proportion

d'oxygène absorbée dans ces dernières conditions est simplement dissoute et qu'elle peut être redégagée, en opérant convenablement. C'est une fraction minime de la quantité précédente.

Cela fait, on connaît trois choses :

a. Le volume d'oxygène absorbable par l'acide pyrogallique employé ;

b. Le volume absorbable dans les conditions de l'expérience par l'essence désoxydée.

c. Le volume absorbable par l'acide pyrogallique et par l'essence réunis, après que le pyrogallate de potasse a désoxydé l'essence.

Si l'on retranche ce dernier volume de la somme des deux précédents, la différence représentera le volume d'oxygène cédé par l'essence au pyrogallate de potasse. Sans être connu avec une extrême précision, comme on peut l'inférer des détails ci-dessus, cependant ce volume est déterminé avec une approximation suffisante, et il a été trouvé sensiblement égal au volume d'oxygène cédé par la même essence à la solution d'indigo, c'est-à-dire à la moitié du volume de l'essence employée. Cette concordance est un premier gage de l'exactitude des résultats.

Dans l'épreuve, telle qu'elle vient d'être décrite, le mercure se trouve en contact avec l'essence, durant sa réaction sur le pyrogallate de potasse. Comme ce métal aurait pu prendre une portion d'oxygène pour son propre compte, j'ai jugé nécessaire de faire d'autres expériences, dans des conditions différentes.

2° Dans l'une, j'ai opéré comme avec l'indigo, c'est-à-dire que j'ai introduit dans un matras la solution pyrogallique contenue dans un petit récipient; j'ai placé la potasse à côté ; j'ai rempli le matras avec de l'eau bouillie, j'ai

ajouté l'essence, etc., enfin j'ai scellé le matras; j'ai opéré à 100°. J'ai agité ensuite, pour mêler les produits, et quand la réaction a été terminée j'ai ouvert le matras sur le mercure, et j'ai déterminé la proportion d'oxygène libre que les liquides qu'il renfermait étaient susceptibles d'absorber. D'où j'ai déduit, comme ci-dessus, l'oxygène cédé par l'essence au pyrogallate de potasse.

3° J'ai fait la même expérience à froid.

Les résultats des expériences 2° et 3° se sont accordés avec ceux de l'expérience 1° et avec ceux des expériences faites avec l'indigo.

Cet accord de tous les résultats est fort précieux, dans des phénomènes aussi particuliers et aussi délicats. Il est nécessaire de l'obtenir, pour être autorisé à tirer quelques conclusions générales, relativement à l'état de l'oxygène condensé dans l'essence.

Après avoir déterminé, par les expériences précédentes, la proportion d'oxygène apte à agir sur l'indigo, que renferme l'essence de térébenthine, je me suis demandé si cet oxygène y est simplement dissous, comme il pourrait l'être dans l'eau ; s'il s'y trouve dans un état intermédiaire entre la dissolution et la combinaison, comme dans les globules du sang; ou bien s'il y est contenu dans une combinaison réelle, mais peu stable, telle par exemple que l'oxygène combiné au bioxyde d'azote dans l'acide hypoazotique.

Voici les expériences que j'ai faites pour discuter ces questions. J'ai d'abord tâché de dégager l'oxygène de l'essence, soit par la chaleur, soit en le déplaçant à l'aide d'un autre gaz.

1° J'ai pris un certain volume d'essence oxydante, j'en ai rempli entièrement un ballon, puis j'ai porté l'essence à l'ébullition, et j'ai recueilli sur le mercure les gaz dégagés.

[illegible] ainsi fourni 13 centi-[illegible] seulement exempt [illegible] semblerait résulter [illegible] pas d'oxygène sim-[illegible] pourrait être ré-[illegible] après avoir éprouvé l'ébulli-[illegible] perdu ses propriétés oxydantes. Il [illegible] de la chaleur l'oxy-[illegible] en combinaison défi-[illegible]. A la [illegible] seulement jusqu'à 100° [illegible] en la maintenant à cette tem-pérature, je [illegible] à en dégager aucun gaz en propor-tion sensible.

2° Reste la méthode du déplacement des gaz dissous dans l'essence par un autre gaz. J'ai pris 20 centimètres cubes d'essence, je les ai introduits dans une éprouvette sur le mercure, et je les ai agités avec 20 centimètres cubes d'acide carbonique pur, puis j'ai enlevé le gaz avec une pipette à gaz, et je l'ai remplacé par 20 nouveaux centi-mètres cubes d'acide carbonique. J'ai encore agité, puis enlevé le gaz. Les premiers gaz enlevés ont été traités par la potasse pour absorber l'excès d'acide carbonique ; après ce traitement, il est resté $1^{cc},6$ de gaz.............. $1^{cc},6$

Le pyrogallate de potasse a réduit ce volume à..... $1^{cc},5$

Les derniers gaz enlevés, après l'action de la potasse, ont laissé seulement........................ $0^{cc},2$

d'azote, exempt d'oxygène.

En résumé, les 20 centimètres cubes d'essence ont dégagé $1^{cc},7$ d'azote et $0^{cc},1$ d'oxygène dans les conditions décrites ci-dessus. Or, ces 20 centimètres cubes d'essence pouvaient céder à l'indigo et au pyrogallate de potasse 10 centimètres cubes d'oxygène, c'est-à-dire 100 fois autant.

On voit que l'oxygène qu'ils cèdent à l'indigo n'est point susceptible d'être déplacé par l'acide carbonique.

Ce caractère l'éloigne de l'oxygène condensé dans les globules du sang, car cet oxygène peut être déplacé par d'autres gaz. Ce n'est pas tout : d'après les expériences de Cl. Bernard, l'oxygène des globules peut être, en vertu d'une action spéciale, entièrement dégagé sous l'influence de l'oxyde de carbone, même employé en petite quantité. J'ai essayé l'action de ce gaz vis-à-vis de l'essence de térébenthine, mais il n'en a point dégagé plus d'oxygène que l'acide carbonique.

C'est une nouvelle différence entre l'oxygène des globules du sang et l'oxygène uni à l'essence de térébenthine.

Cependant, avant d'admettre définitivement une telle différence entre l'oxygène des globules et celui de l'essence de térébenthine, j'ai cru nécessaire de faire une contre-épreuve et de m'assurer si l'essence peut dissoudre l'oxygène dans des conditions telles, qu'elle puisse le dégager ensuite, sous la seule influence du déplacement par l'acide carbonique.

A cet effet, j'ai pris 20 centimètres cubes d'essence douée des propriétés oxydantes, et je les ai agités sur le mercure avec 20 centimètres cubes d'oxygène ; j'ai enlevé l'excès de ce gaz avec une pipette à gaz, j'ai introduit 20 nouveaux centimètres cubes d'oxygène et j'ai agité ; puis, sans attendre davantage, j'ai transvasé l'essence avec une pipette à gaz et je l'ai agitée à trois reprises successives avec son volume d'acide carbonique renouvelé chaque fois ; enfin j'ai fait l'analyse des gaz dégagés dans cette dernière série d'opérations.

	c.c.	
Le premier gaz renfermait.............	2,8	d'oxygène.
Le deuxième..........	0,9	»
Le troisième.........................	0,1	»
En tout....	3,8	»

J'ai fait encore l'expérience suivante : j'ai agité l'essence primitive, à plusieurs reprises, avec un grand volume d'acide carbonique, afin d'éliminer les gaz qu'elle contenait. Elle a dissous à la place une proportion considérable d'acide carbonique, puis je l'ai agitée avec de la potasse pour éliminer l'acide carbonique ; l'essence s'est ainsi trouvée purgée de tout gaz dissous. Alors je l'ai enlevée avec une pipette à gaz et je l'ai agitée avec de l'oxygène ; dans l'espace de quelques minutes elle en a absorbé les 19 centièmes environ de son propre volume, ce qui s'accorde sensiblement avec le résultat précédent. Seulement il est nécessaire de ne point prolonger pendant plusieurs heures, ni surtout pendant plusieurs jours, le contact de l'essence et de l'oxygène, parce que ce gaz finirait par entrer en combinaison chimique véritable, et s'absorberait d'une manière graduelle et continue pendant un temps fort long et en proportion considérable ; la portion ainsi combinée ne pourrait plus évidemment être déplacée de nouveau.

On remarquera le procédé employé ci-dessus comme propre en général *à purger un liquide des gaz* qu'il peut renfermer en dissolution, *sans recourir à l'ébullition*. Il suffit de déplacer ces gaz par l'acide carbonique, employé d'une manière réitérée, puis d'agiter le liquide avec la potasse qui enlève cet acide. On voit que la seule condition qui soit ici nécessaire, c'est l'insolubilité dans le liquide, de l'agent destiné à éliminer le gaz qu'il renferme en solution.

Les faits que je viens d'exposer prouvent que l'essence peut dissoudre l'oxygène, sans s'y combiner immédiatement et sans perdre aussitôt la propriété de le dégager par voie de déplacement.

L'oxygène ainsi simplement dissous est distinct de l'oxygène doué de propriétés oxydantes vis-à-vis de l'indigo ; car

on a vu plus haut que dans l'essence examinée son volume n'était guère que la centième partie de l'oxygène actif.

Ce dernier est d'ailleurs très supérieur au volume de l'oxygène simplement soluble, même dans les conditions les plus favorables à ce dernier ; car l'oxygène soluble n'atteint pas le cinquième du volume de l'essence, tandis que l'oxygène actif peut s'élever à la moitié.

En résumé, l'essence contient réellement de l'oxygène actif dont l'action est indépendante de celle de l'oxygène de l'air ; cet oxygène actif est tout à fait distinct de l'oxygène dissous, et de plus il possède des propriétés fort différentes de celles que présente l'oxygène dans les globules du sang : car ce dernier est déplaçable par un autre gaz, et l'oxygène actif de l'essence ne l'est point. On est ainsi conduit à penser que l'oxygène actif contenu dans l'essence s'y trouve contenu dans une combinaison peu stable.

Cette combinaison n'a pu être isolée, de façon à acquérir une certitude complète relativement à son existence. Mais on peut s'en former une idée, par voie de comparaison.

Le composé dont on peut à plus juste titre rapprocher cette combinaison, serait l'acide hypoazotique, en tant que formé par l'union de l'oxygène et du bioxyde d'azote, et apte à oxyder un grand nombre de corps que l'oxygène libre ne pourrait oxyder.

On remarquera que l'essence peut contenir de l'oxygène sous trois formes :

1° De l'oxygène simplement dissous et déplaçable par un autre gaz ;

2° De l'oxygène engagé dans une combinaison peu stable et apte à se porter sur certaines matières suroxydables, telles que l'indigo et le pyrogallate de potasse ;

3° De l'oxygène définitivement combiné sous forme de

composés résineux privés de la propriété d'agir sur l'indigo.

Ces faits jettent beaucoup de lumière sur l'action oxydante exercée par l'essence non seulement à l'état isolé, mais aussi avec le contact de l'air.

En effet, l'action oxydante exercée dans ce dernier cas ne peut guère être envisagée comme un problème d'entrainement pur et simple, provoqué par l'oxydation simultanée de l'essence, car l'expérience prouve que l'essence oxydée jouit précisément des propriétés oxydantes voulues, indépendamment de l'oxygène de l'air, ce qui autorise à la regarder comme l'intermédiaire nécessaire de l'oxydation ; cette conjecture fort vraisemblable explique tous les phénomènes sans autre hypothèse. Il est possible d'ailleurs que l'oxygène, en agissant sur l'essence, acquière les propriétés de l'ozone, comme il le fait avec le phosphore, et que l'ozone ainsi produit entre immédiatement en combinaison avec le carbure d'hydrogène, de façon à constituer un composé de l'ordre du peroxyde d'éthyle, formé aux dépens de l'éther, dans les conditions définies plus haut. En tout cas j'insiste sur ce mécanisme, en vertu duquel un composé organique oxydable, doué de propriétés oxydantes vis-à-vis d'autres composés organiques, est apte à leur transmettre l'oxygène de l'air, que ceux-ci n'absorberaient point directement. C'est un mécanisme susceptible d'intervenir dans diverses circonstances de la vie végétale, et peut-être même animale.

CHAPITRE IV

OXYDATION DE L'ACIDE MALIQUE SOUS L'INFLUENCE DE L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE

Voici un nouvel exemple des oxydations qui peuvent s'accomplir sous l'influence de l'essence de térébenthine.

Ayant abandonné pendant un an de l'acide malique, de l'eau et de la chaux sous une couche d'essence de térébenthine, j'ai reconnu qu'il y avait formation d'une petite quantité d'acide oxalique. La plus grande masse de l'acide malique demeurait inaltérée.

CHAPITRE V

SUR LES PROPRIÉTÉS OXYDANTES DES CARBURES PYROGÉNÉS

J'ai observé que plusieurs des carbures volatils du goudron de houille ont la propriété de décolorer l'indigo, comme le fait l'essence de térébenthine, en s'oxydant d'abord au contact de l'air, puis en se régénérant sous l'influence du corps auquel ils cèdent leur oxygène.

Cette propriété est surtout marquée dans le toluène, ainsi que je m'en suis assuré sur un échantillon très pur.

Il suffit d'agiter ce carbure avec une solution très étendue et tiède d'indigo pour la voir bientôt se décolorer. L'action est sensiblement plus lente qu'avec l'essence de térébenthine.

La benzine possède la même propriété, mais à un degré très faible. Son action est lente, quoique facile à reconnaitre dans des épreuves faites par comparaison avec des solutions très étendues d'indigo, abandonnées à la lumière, dans des fioles ouvertes, et sous les mêmes conditions.

Le cumolène, le xylène, le styrolène, se comportent comme des corps intermédiaires entre la benzine et le toluène.

Au contraire, la naphtaline ne m'a paru exercer absolument aucune action oxydante à l'égard de l'indigo.

Les réactions antiseptiques des carbures sont liées, jusqu'à un certain point, avec leur influence oxydante.

Ces résultats ne sont donc pas sans importance, si l'on veut se rendre compte de l'action physiologique exercée par les huiles du goudron de houille, soit au simple contact, soit à l'état de vapeur.

CHAPITRE VI

OBSERVATIONS SUR LES TRANSFORMATIONS SÉCULAIRES DES CORPS GRAS NATURELS CONTENUS DANS DES VASES ANTIQUES

La connaissance des produits métalliques et céramiques de l'antiquité nous est révélée par l'étude des nombreux objets, vases, ornements et instruments de toute nature, que l'on trouve chaque jour dans les fouilles et dans les tombeaux. Mais il n'en est pas de même des matières altérables d'origine organique, et spécialement des liquides, qui ont en général disparu. C'est ce qui augmente l'intérêt des rares échantillons de ce genre, conservés par suite de circonstances exceptionnelles. C'est ainsi que j'ai pu analyser un vin antique, trouvé aux Aliscamps, près d'Arles, dans un vase de verre scellé à la lampe, de l'époque gallo-romaine (1).

J'ai eu occasion d'examiner récemment des liquides différents, trouvés dans des vases et tombeaux antiques : quelques-uns sont constitués par des corps gras altérés sous l'influence séculaire de l'air et de l'eau. C'est en raison de ce genre d'altérations que je crois utile de reproduire mes observations dans le présent ouvrage.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XII, p. 415; 1877. — *Histoire de la chimie au moyen âge. Transmission de la science antique*, t. I, p. 376.

A. — *Liquides provenant d'un flacon trouvé près de Reims.*

Deux de ces liquides m'ont été remis par M. Th. Habert, conservateur du Musée archéologique et céramique de la ville de Reims. Ils ont été extraits par lui d'un flacon de verre (*œnochoe*), trouvé dans les environs et qu'il regarde comme appartenant à l'époque gallo-romaine. La nécropole, dans laquelle ce vase a été rencontré, renfermait un grand nombre (plus de vingt) d'autres objets de tout genre, en bronze, verre, poterie, des stèles funéraires, etc. Elle est située sur le territoire de Reims, à plus de 25 mètres au-dessus du niveau des eaux de la Vesle, contrée des Coutures, lieu dit *le Chemin vert*, et traversée par le chemin de la Procession.

Le flacon, à panse arrondie et à goulot un peu large, muni d'une anse, avait une capacité d'un demi-litre environ. Il renfermait un liquide aqueux, surmonté par une matière grasse, en grande partie fluidifiée.

I. — Matière grasse

J'ai d'abord analysé la matière grasse. J'ai décanté la portion liquide et isolé la portion solide, par une série de compressions ménagées entre des feuilles de papier buvard.

Portion solide. — Sur une portion on a titré l'acide libre par un essai alcalimétrique, fait au moyen de la potasse titrée et avec le concours de l'alcool et du tournesol. Je demande la permission de rappeler que le principe de ce procédé, aujourd'hui fort usité, a été signalé par moi, en 1854 (1), pour le

(1) Ce volume, p. 463.

dosage volumétrique, par le tourne sol et un alcali, des acides gras mélangés aux corps gras neutres.

Une autre portion a été délayée dans un lait de chaux et traitée aussitôt à froid par l'éther, qui dissout le corps gras neutre, sans agir notablement sur le sel calcaire. On a trouvé ainsi :

	Acide gras calculé comme acide stéarique.	Acide gras calculé comme acide palmitique.
Acide libre...............	88,3	79,6
Corps gras neutre........	17,6	17,6
	105,9	97,2

D'après ce calcul, en réduisant le poids à 100 parties, comme il convient, on trouve que l'acide gras libre actuel était formé de deux tiers environ d'acide stéarique (mêlé d'acide oléique), et d'un tiers d'acide margarique (palmitique).

Portion grasse liquide. — Elle est beaucoup plus abondante, très visqueuse, jaunâtre, douée d'une odeur rance fortement prononcée, très soluble dans l'alcool, qu'elle rend fluorescent. Le titrage alcalimétrique répond à un acide dont le poids, évalué suivant l'équivalent de l'acide oléique, représenterait 79 centièmes du total. Mais ce chiffre est trop fort, d'après les résultats obtenus dans un essai spécial pour doser la matière neutre; essai d'ailleurs, que la solubilité de l'oléate de chaux dans l'éther a empêché de fournir un résultat précis. En réalité, nous avons affaire à un acide gras, ou plutôt à un mélange d'acides gras, à équivalent moins élevé que l'acide oléique.

Quoi qu'il en soit, cette analyse montre que la matière grasse contenue dans le flacon était, en majeure partie, acidifiée et oxydée : une certaine portion demeurant à l'état de matière neutre.

L'ensemble de ces résultats répond probablement à l'existence primitive, dans le flacon, d'une matière grasse

neutre, telle qu'une huile végétale. En effet, une graisse animale aurait fourni une matière concrète à la température ordinaire, en raison de la prépondérance des glycérides renfermant les acides gras solides, dans une semblable graisse.

Les altérations subies sont d'ailleurs semblables à celles que M. Friedel a signalées récemment pour des matières grasses trouvées dans les tombes égyptiennes (*Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 648). Elles résultent à la fois de l'action de l'oxygène et de l'action décomposante de l'eau, qui tend à mettre les acides gras en liberté.

Les matières grasses que j'examine en ce moment ont éprouvé, de la part de l'eau, des réactions spéciales, dont il va maintenant être question.

II. — Liquide aqueux

En effet, le flacon renfermait, dans sa partie inférieure, une couche aqueuse, assez fortement colorée et qui avait été prise pour du vin par les premiers observateurs, en raison de sa teinte brune. Ce dernier liquide contient des matières organiques et des matières minérales.

D'après mes essais, la matière organique est constituée par un mélange d'acides volatils à 100°, en présence de la vapeur d'eau ($C^n H^{2n} O^2$), et d'acides fixes, homologues inférieurs de l'acide oléique ($C^n H^{2n-2} O^2$), mélangés en outre avec des acides de la famille hydroléique ou oxyoléique ($C^n H^{2n-2} O^3$) (?). L'acidité totale du liquide, estimée à l'aide d'une solution alcaline, répond à 14 grammes de potasse, KOH, c'est-à-dire à un quart d'équivalent d'acide au litre. Pour en préciser le poids, il faudrait savoir à la fois la nature spécifique de ces acides et le volume total du liquide aqueux, lequel m'est inconnu. J'ai

seulement constaté que la proportion équivalente des acides volatils répondait sensiblement au tiers du titre acide total, dans le liquide aqueux.

Ce rapport mérite attention. En effet, il répondrait à une formation simultanée des deux systèmes équivalents,

$$C^n H^{2n-2} O^4 \text{(bibasique)} \quad \text{et} \quad C^{n-1} H^{2n-2} O^2 \text{(monobasique)} + CO^2,$$

formés en proportion égale; l'acide carbonique s'étant dégagé, tandis que les acides organiques demeurent dissous.

Ces deux systèmes résulteraient en effet de la métamorphose, par oxydation, d'un acide gras monobasique : à la fois en un acide bibasique, de même richesse en carbone, et en un acide monobasique, homologue immédiatement inférieur :

$$C^n H^{2n} O^2 + O^3 = \left\{ \begin{array}{l} C^n H^{2n-2} O^4 + H^2 O, \\ C^{n-1} H^{2n-2} O^2 + CO^2 + H^2 O. \end{array} \right.$$

Or, ce mécanisme est précisément celui qui préside à l'oxydation graduelle des acides gras par les réactifs ordinaires; ainsi que je l'ai constaté, spécialement en oxydant les acides acétique et butyrique par le permanganate de potasse (1). L'oxygène de l'air, par son action lente, paraît donc opérer de la même manière.

Après neutralisation au moyen de la chaux éteinte et filtration, le liquide aqueux a été évaporé au bain-marie et le résidu traité par l'alcool mêlé d'éther. Ce mélange, évaporé à froid, a laissé une dose très notable de glycérine, presque pure.

Les matières minérales, contenues simultanément dans ce liquide aqueux, consistaient en de petites quantités de chlorures et d'azotates. Il n'y avait pas d'ammoniaque sensible,

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XV, p. 367; 1868.

ni de composé azoté, susceptible d'en fournir notablement, par calcination en présence d'un alcali pur.

Ces résultats montrent que le liquide aqueux n'était pas constitué par une saumure, placée au fond du flacon à l'origine, en même temps que l'huile, conformément à certaines pratiques des anciens; car la saumure aurait fourni à la fois du chlorure de sodium en abondance et de l'ammoniaque, dans ces conditions. Il en aurait été de même de toute substance d'origine animale, associée à l'origine avec le corps gras. Le verre n'a donc contenu autre chose que de l'eau et une huile grasse, ou un composé du même ordre.

Or cette eau ne préexistait probablement pas à l'origine.

En effet, l'orifice du flacon étant demeuré ouvert, je pense que le liquide aqueux n'est autre que de l'eau d'infiltration, provenant du terrain où ce vase était enfoui, et dont l'action chimique s'est ajoutée à celle de l'oxygène, pour produire l'altération lente de la matière grasse.

On doit seulement noter deux choses : savoir la persistance d'une certaine proportion de corps gras neutres, même après une quinzaine de siècles, et surtout celle de la glycérine. Les glucoses et sucres proprement dits dissous auraient probablement disparu entièrement dans ces conditions. Mais les acides gras se sont oxydés. Cette oxydation lente me parait corrélative de celle de l'acide oléique, composé oxydable-oxydant, lequel probablement a servi d'intermédiaire entre les acides gras à formule saline, tels que les acides stéarique et analogues, et l'oxygène de l'air, lequel ne parait pas attaquer directement ces derniers. Au contraire, l'acide oléique absorbe assez vite l'oxygène libre, d'après toutes les observations. En outre les premiers produits de cette oxydation sont doués eux-mêmes de ces propriétés oxydantes étudiées dans le présent chapitre. Ils oxydent un grand

nombre de corps, notamment les bouchons de liège des flacons, qu'ils blanchissent, désagrègent et altèrent profondément, à la façon de l'essence de térébenthine. C'est à l'action de ces premiers termes d'oxydation temporaire et directe de l'acide oléique, que l'on est autorisé à attribuer les oxydations définitives que les autres acides gras, moins oxydables directement, éprouvent sous l'influence du temps.

[illegible]

[illegible] tant que leur [illegible] jusqu'au terme [illegible] a été le siège demeure atteint par une [illegible] permanente des principes qui en constituaient la fibre primitive.

J'en dirai autant du vin altéré par une action courte et

modérée de l'oxygène de l'air, lequel reprend son bouquet éventé et ses propriétés initiales, si on le conserve, pendant quelques jours, à l'abri de toute influence ultérieure et prolongée de ce même oxygène. On pourrait citer un grand nombre de phénomènes physiologiques, et de réactions des principes organiques les plsu divers, qui offrent les mêmes caractères généraux.

Ce n'est pas tout : Dans un certain nombre de cas, l'agent doué du double rôle oxydable-oxydant ne se régénère pas exactement dans sa constitution première, comme le fait l'essence de térébenthine. Mais il reparaît sous forme d'hydrate, comme le fait le peroxyde d'éthyle, dérivé oxydé de l'éther, qui abandonne son oxygène, en fixant en même temps les éléments de l'eau; l'éther se trouvant par là changé en alcool.

Les ferments spéciaux qui interviennent dans certaines oxydations, telles que l'acétification de l'alcool, et notamment les laccases et oxydants solubles étudiés par M. Bertrand dans ces derniers temps, me paraissent constitués par des principes immédiats, assimilables soit à l'essence de térébenthine, soit au peroxyde d'éthyle, soit à l'hémoglobine. Leur examen demande à être approfondi à ces divers points de vue : il convient de s'assurer en particulier si les actions alternatives d'oxydation et de réduction, dont ils sont les intermédiaires, sont simplement réversibles, ou bien accompagnées d'hydratation.

Les mêmes problèmes se présentent pour les agents fixateurs d'azote, agents engendrés par les microbes du sol. Sont-ce des principes immédiats, fonctionnant par actions alternatives, de l'ordre de l'essence de térébenthine ou de l'hémoglobine, pour transmettre à d'autres composés l'azote qu'ils ont d'abord fixé ? ou bien agissent-ils simultanément

[illegible]

[illegible] par l'oxygène de l'air dans l'acide chlorhydrique [illegible]. Les sels manganeux, à l'état de trace, jouent également le rôle de déterminants dans un certain nombre d'oxydations effectuées par le permanganate de potasse.

Telle est encore une trace de chlorure alcalin, formant avec les chlorures de cuivre des composés intermédiaires et déterminant la transformation illimitée du cuivre métallique en protoxyde, sous l'influence de l'air : de là résulte la destruction lente et fatale de certains objets antiques de cuivre tirés de la terre, et conservés dans les musées (4).

Insistons enfin sur l'un des caractères fondamentaux de ces composés et du mécanisme chimique de ces transformations : il s'agit de l'origine des énergies qui y sont mises en jeu. Dans le cas où le corps déterminant, qui sert de pivot, est sans

(1) Tome I, p. 498.

(2) *Annales de physique et de chimie*, 5e série, t. XXI, p. 164; 7e série, t. IV, p. 430.

(3) Même recueil, 6e série, t. XIX, p. 517.

(4) *Annales de physique et de chimie*, 7e série, t. IV, p. 552.

cesse régénéré, il est évident qu'il ne peut fournir de telles énergies. Elles ne sauraient résulter que d'une certaine différence entre l'être initial et l'être final; c'est-à-dire que la transformation totale doit être accompagnée par un dégagement de chaleur.

C'est ce que j'ai démontré pour les agents de transformation indéfinie de l'eau oxygénée, pour les mutations du cuivre en protoxyde, accomplies sous l'influence de l'oxygène et des chlorures alcalins, et plus généralement pour toutes ces réactions confondues autrefois sous le nom d'actions de présence, lesquelles roulent en général sur la formation de composés intermédiaires, sans cesse formés, détruits et régénérés; or il est facile d'établir que les mêmes caractères thermochimiques appartiennent aux réactions organiques du même ordre.

Ainsi, par exemple, c'est là ce qui se passe lorsque l'essence de térébenthine détermine l'oxydation de l'indigo, et son changement en isatine pure. L'essence fixe l'oxygène libre, en dégageant une première quantité de chaleur, et elle se régénère en le cédant à l'indigo : ce qui dégage une nouvelle quantité de chaleur. La chaleur totale, ainsi produite par une molécule d'indigo, $C^{16}H^{10}Az^{2}O^{2}$, qui fixe deux atomes d'oxygène, O^{2}, pour former deux molécules d'isatine, $2C^{8}H^{5}AzO^{2}$, est égale à $+77$ Calories.

De même l'hémoglobine du sang dégage $+15,2$ Calories, en s'unissant avec deux atomes d'oxygène, et il se produit un nouveau dégagement de chaleur, cinq ou six fois aussi considérable, lorsque cet oxygène est séparé de l'hémoglobine, en oxydant complètement les principes utilisés dans la nutrition de l'homme.

L'énergie nécessaire est donc toujours présente, dans les réactions des composés oxydables-oxydants. On ne saurait douter qu'il en soit de même, lors de la fixation de l'azote

par les micro-organismes du sol, cette fixation étant accompagnée, comme je l'ai montré, par des phénomènes exothermiques d'oxydation et de destruction, accomplis sur divers composés hydrocarbonés.

Ces faits et ces relations montrent quels liens étroits et quelles similitudes existent entre les actions chimiques effectuées sur les composés minéraux, et celles qui s'accomplissent au sein des êtres vivants, animaux ou végétaux.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

Sur ... dans les végétaux.

LIVRE III

Études relatives aux acides oxalique, carbonique et aux sucres.

LIVRE IV

Propriétés oxydantes de divers principes oxydables.

3930-97. — Corbeil. Imprimerie Éd. Crété.



[illegible]

[illegible] 16 fr.

[illegible] 16 fr.

[illegible] normale et pathologique. [illegible] 18 fr.

[illegible] 50 fr.

[illegible] 8 fr.

[illegible] nouvelle de la Chimie. [illegible] 7 fr 50

Cours de chimie organique [illegible] Faculté des sciences [illegible] 20 fr.

[illegible] 10 fr.

Leçons sur l'électricité et le Magnétisme, de E. Mascart et [illegible] refondue par E. Mascart, [illegible] de France, directeur du [illegible] volumes grand in-8 avec 230 figures dans le texte [illegible] 45 fr.

Cent vingt exercices de Chimie pratique *décrits d'après les textes [illegible] et choisis pour former des élèves*, par Armand Gautier, membre de l'Institut, professeur de chimie à la Faculté de médecine de Paris, et J. Albahary, doct. ph., des laboratoires de E. Fischer et A. Gautier. 1 volume petit in-8, avec figures dans le texte, cartonné toile .... 43 fr.

Corbeil. Imprimerie Ed. Crété.







